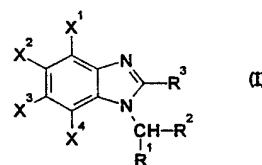


(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07D 235/10, 491/056, 405/12 A01N 43/52, 43/90 // (C07D 491/056, 317:00, 235:00) (C07D 491/056, 319:00, 235:00) (C07D 491/056, 321:00, 235:00)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/11349  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Mai 1994 (26.05.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02946		heim (DE), SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Oktober 1993 (25.10.93)		(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).
(30) Prioritätsdaten: P 42 37 557.6 6. November 1992 (06.11.92) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CZ, HU, JP, KR, KZ, NZ, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): LUNKENHEIMER, Winfried [DE/DE]; Funckstrasse 49, D-42115 Wuppertal (DE). BAASNER, Bernd [DE/DE]; Wagnerstrasse 83, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). LIEB, Folker [DE/DE]; Alfred-Kubin-Strasse 1, D-51375 Leverkusen (DE). BÖHM, Stefan [DE/DE]; Andreas-Gryphius-Strasse 9, D-51065 Köln (DE). MARHOLD, Albrecht [DE/DE]; Carl-Duisberg-Strasse 329, D-51373 Leverkusen (DE). GÖRGENS, Ulrich [DE/DE]; Festerstrasse 37, D-40882 Ratingen (DE). STENDEL, Wilhelm [DE/DE]; In den Birken 55, D-42113 Wuppertal (DE). DEHNE, Heinz-Wilhelm [DE/DE]; Krischerstrasse 81, D-40789 Mon-	Mit internationalem Recherchenbericht.	

(54) Title: 2-FLUOROALKYL-SUBSTITUTED BENZIMIDAZOLES, THEIR PREPARATION AND THEIR USE AS PESTICIDES

(54) Bezeichnung: 2-FLUORALKYL-SUBSTITUIERTE BENZIMIDAZOLE, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL



#### (57) Abstract

New substituted benzimidazoles have the formula (I), in which R<sup>1</sup> stands for hydrogen, alkyl, alcoxy or possibly substituted aryl; R<sup>2</sup> stands for hydroxy, cyano or possibly substituted alkyl, alkenyl, alkinyl, alkoxy, alkenyloxy, alkyloxy, alkylthio, amino, aminocarbonyl, alkylcarbonyl, alcoxycarbonyl, alkylcarbonyloxy, dialcoxyphosphonyl, (hetero)aryl, (hetero)arylcyclononyl, (hetero)aryloxycarbonyl, (hetero)arylcyclononyloxy or (hetero)arylamino carbonylaminocarbonyloxy; R<sup>3</sup> stands for fluoroalkyl; X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> and X<sup>4</sup> represent independently from each other hydrogen, halogen, cyano, nitro, possibly substituted alkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl or cycloalkyl, condensed, possibly substituted dioxyalkylene, hydroxycarbonyl, alkylcarbonyl, alcoxycarbonyl, cycloalkyloxycarbonyl, possibly substituted amino or aminocarbonyl or aryl, aryloxy, arylthio, arylsulfinyl, arylsulfonyl, arylsulfonyloxy, arylcarbonyl, aryloxycarbonyl, arylazo or arylthiomethylsulfonyl. At least one of the substituents X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> ou X<sup>4</sup> stands however for alkylhalide, except for the chloromethyl residue, alkoxyhalide, alkylthiohalide, alkylsulfinylhalide, alkylsulfonylhalide, alkylsulfone, condensed, possibly substituted dioxyalkylene, hydroxycarbonyl, alkylcarbonyl, alcoxycarbonyl, cycloalkyloxycarbonyl, possibly substituted amino or aminocarbonyl or aryl, arylthio, arylsulfinyl, arylsulfonyl, arylsulfonyloxy, arylcarbonyl, aryloxycarbonyl, arylazo ou arylthiomethylsulfonyl. Also disclosed are the preparation of these compounds and their use as pesticides, as well as intermediate products suitable for preparing the same.

**(57) Zusammenfassung** Die Erfindung betrifft neue substituierte Benzimidazole der allgemeinen Formel (I), in welcher R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, R<sup>2</sup> für Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkyloxy, Alkylthio, Amino, Aminocarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Dialkoxyphosphonyl, (Hetero)Aryl, (Hetero)Arylcarbonyl, (Hetero)Aryloxycarbonyl, (Hetero)Arylcarbonyloxy oder (Hetero)Arylaminocarbonylaminocarbonyloxy steht und R<sup>3</sup> für Fluoralkyl steht, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> und X<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Cycloalkoxycarbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxy carbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl stehen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> oder X<sup>4</sup> für Halogenalkyl mit Ausnahme des Chlormethylrestes, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Cycloalkyloxycarbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxy carbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl steht, ihre Herstellung und Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel sowie Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung.

#### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AT</b>	Österreich	<b>FI</b>	Finnland	<b>MR</b>	Mauritanien
<b>AU</b>	Australien	<b>FR</b>	Frankreich	<b>MW</b>	Malawi
<b>BB</b>	Barbados	<b>GA</b>	Gabon	<b>NE</b>	Niger
<b>BE</b>	Belgien	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>NL</b>	Niederlande
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GN</b>	Guinea	<b>NO</b>	Norwegen
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>GR</b>	Griechenland	<b>NZ</b>	Neuseeland
<b>BJ</b>	Benin	<b>HU</b>	Ungarn	<b>PL</b>	Polen
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IE</b>	Irland	<b>PT</b>	Portugal
<b>BY</b>	Belarus	<b>IT</b>	Italien	<b>RO</b>	Rumänien
<b>CA</b>	Kanada	<b>JP</b>	Japan	<b>RU</b>	Russische Föderation
<b>CF</b>	Zentrale Afrikanische Republik	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>SD</b>	Sudan
<b>CG</b>	Kongo	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>SE</b>	Schweden
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>SI</b>	Slowenien
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SK</b>	Slowakischen Republik
<b>CM</b>	Kamerun	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SN</b>	Senegal
<b>CN</b>	China	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>TD</b>	Tschad
<b>CS</b>	Tschechoslowakei	<b>LV</b>	Lettland	<b>TG</b>	Togo
<b>CZ</b>	Tschechischen Republik	<b>MC</b>	Monaco	<b>UA</b>	Ukraine
<b>DE</b>	Deutschland	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>DK</b>	Dänemark	<b>ML</b>	Mali	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>ES</b>	Spanien	<b>MN</b>	Mongolei	<b>VN</b>	Vietnam

- 1 -

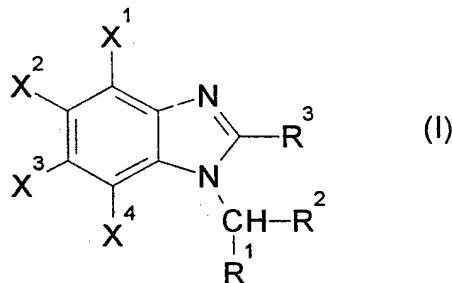
**2-FLUORALKYL-SUBSTITUIERTE BENZIMIDAZOLE, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL**

Die Erfindung betrifft neue substituierte Benzimidazole, mehrere Verfahren zu ihrer  
 5 Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es ist bekannt, daß bestimmte Phosphorsäureester oder Carbamate wie beispielsweise die Verbindung O,S-Dimethyl-thiolo-phosphorsäureamid oder die Verbindung N-Methyl-O-(2-isopropoxyphenyl)-carbamat insektizide Eigenschaften besitzen (vergl. z.B. DE 12 10 835 bzw. DE 11 08 202).

10 Die Wirkungshöhe bzw. Wirkungsdauer dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei bestimmten Insekten oder bei niedrigen Anwendungskonzentrationen, nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Es wurden neue substituierte Benzimidazole der allgemeinen Formel (I),



15

in welcher

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

20 R<sup>2</sup> für Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkyloxy, Alkylthio,

- 2 -

Amino, Aminocarbonyl(-CONH<sub>2</sub>), Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Dialkoxyphosphonyl, (Hetero)Aryl, (Hetero)-Arylcarbonyl, (Hetero)Aryloxycarbonyl, (Hetero)Arylcarbonyloxy oder (Hetero)Arylaminocarbonylaminocarbonyloxy steht,

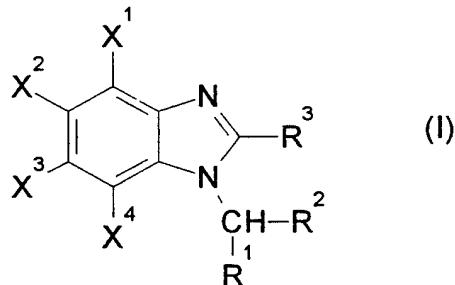
5 R<sup>3</sup> für Fluoralkyl steht,

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> und X<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyloxcarbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl stehen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> oder X<sup>4</sup> für Halogenalkyl mit Ausnahme des Chlormethylrestes, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Cycloalkyloxcarbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl steht,

25 gefunden.

Die Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls in Abhängigkeit von der Art und Anzahl der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere bzw. Regiosomere oder deren Isomerengemische in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische werden erfundensgemäß beansprucht.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten Benzimidazole der allgemeinen Formel (I),



in welcher

- 5       $R^1$  für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
- 10      $R^2$  für Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Amino, Aminocarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Dialkoxyphosphonyl, (Hetero)Aryl, (Hetero)Arylcabonyl, (Hetero)Aryloxycarbonyl, (Hetero)Arylcabonyloxy oder (Hetero)Arylaminocarbonylaminocarbonyloxy steht,
- 15      $R^3$  für Fluoralkyl steht,
- 20      $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  und  $X^4$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyloxcarbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl stehen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  oder  $X^4$  für Halogenalkyl mit Ausnahme des Chlormethylrestes, Ha-

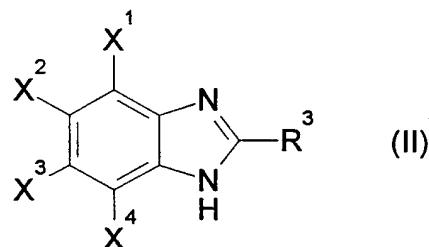
- 4 -

5

logenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Cycloalkyloxycarbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfo-nyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl steht,

erhält, wenn man

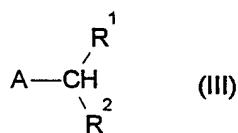
10 a) 1H-Benzimidazole der Formel (II),



in welcher

R³, X¹, X², X³ und X⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (III),



15

in welcher

A für eine geeignete Abgangsgruppe steht,

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

R² die oben angegebene Bedeutung hat

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen substituierten Benzimidazole der allgemeinen Formel (I) gute Wirksamkeit gegen Schädlinge besitzen.

5    Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen substituierten Benzimidazole der allgemeinen Formel (I) eine erheblich bessere insektizide Wirksamkeit im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Phosphorsäureestern oder Carbamaten, wie beispielsweise die Verbindung O,S-Dimethyl-thiolo-phosphorsäureamid oder die Verbindung N-Methyl-O-(2-isopropoxyphenyl)-carbamat, welche wirkungsmäßig  
10   naheliegende Verbindungen sind.

Die erfindungsgemäßen substituierten Benzimidazole sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R<sup>1</sup>   für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten infrage kommen:

Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxy, Alkanoyl, Alkoxy carbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Di oxyalkylen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder

verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes Phenyl,

5        R<sup>2</sup> für Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkyicarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Dialkoxyphosphonyl mit jeweils bis zu 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl bzw. Alkenyl oder Alkinylteilen steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen:

10      Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Heteroaryl mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - steht, wobei als Aryl- bzw. Heteroarylsesubstituenten die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen,

15      R<sup>2</sup> außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Amino oder Aminocarbonyl steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen:

20      Formyl, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfonyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen substituiertes Carbamoyl, Thiocabamoyl oder Sulfamoyl, Cycloalkyl, Cycloalkylcarbonyl oder Cycloalkyloxycarbonyl mit jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil, Alkylcarbonyl, Alkenylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkenyloxycarbonyl, Alkylthio-carbonyl, Alkoxy-thiocarbonyl oder Alkylthio-thiocarbonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen, jeweils zweifach verknüpftes und ringgeschlossenes Alkandiylcarbonyl oder Alkandiyoxy carbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkandiylteil,

25      30

jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschiedenen substituiertes Arylalkyl, Arylalkylcarbonyl oder Arylalkyloxycarbonyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil oder jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Arylcarbonyl oder Aryloxycarbonyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen,

10 R<sup>2</sup> außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylcarbonyloxy oder Arylaminocarbonylaminocarbonyloxy mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil steht, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen,

15 R<sup>2</sup> außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Heteroaryl, Heteroarylcarbonyl, Heteroaryloxycarbonyl, Heteroarylcarbonyloxy oder Heteroarylaminocarbonylaminocarbonyloxy mit jeweils 2 bis 9 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - im Heteroarylteil steht, wobei als Heteroarylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten Arylsubstituenten infrage kommen und

20 R<sup>3</sup> für Perfluoralkyl oder teilfluoriertes Alkyl mit 1 bis 25 C-Atomen und bis zu 50 F-Atomen steht,

25 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> und X<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen, außerdem für Hydroxycarbonyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Cycloalkyloxycarbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Amino oder Aminocarbonyl stehen, wobei als Aminosubstituenten jeweils infrage kommen:

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 Halogenatomen, Alkoxyalkyl oder Alkylcarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder im Arylteil jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Arylamino carbonyl oder Arylmethylsulfonyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen;

außerdem für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylthiomethylsulfonyl oder Arylazo mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil stehen, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen infrage kommen und

wobei mindestens einer der Substituenten X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> oder X<sup>4</sup> für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl (mit Ausnahme des Chlormethylrestes), Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogen-alkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl

mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht, außerdem für Hydroxycarbonyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Cycloalkyloxycarbonyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Amino oder Aminocarbonyl steht, wobei als Aminosubstituenten jeweils infrage kommen:

10 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 Halogenatomen, Alkoxyalkyl oder Alkylcarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder im Arylteil jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Arylaminocarbonyl oder Arylmethylsulfonyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen;

15 außerdem für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylthiomethylsulfonyl oder Arylazo mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil steht, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen.

20 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten infrage kommen:

25 Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Ha-

logenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxy, Alkanoyl, Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, gegebenenfalls einfach bis sechsfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes Phenyl,

15 R<sup>2</sup> für Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Dialkoxyphosphonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl bzw. Alkenyl oder Alkinylteilen oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Dialkoxyphosphonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl bzw. Alkenyl oder Alkinylteilen steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen:

20 25 geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 oder 10 Kohlenstoffatomen oder Heteroaryl mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen und 1 bis 4 Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - steht, wobei als Aryl- bzw. Heteroarylsubstituenten die bei 30 R<sup>1</sup> genannten infrage kommen,

R<sup>2</sup> außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Amino oder Aminocarbonyl steht, wobei als Substituenten jeweils infrage kommen:

5 Formyl, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiertes Carbamoyl, Thiocarbamoyl oder Sulfamoyl, Cycloalkyl, Cycloalkylcarbonyl oder Cycloalkyloxycarbonyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil, Alkylcarbonyl, Alkenylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkenyloxycarbonyl, Alkythio-carbonyl, Alkoxy-thiocarbonyl oder Alkylthio-thiocarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen, jeweils zweifach verknüpftes und ringgeschlossenes Alkandiylcarbonyl oder

10 Alkandiyoxy carbonyl mit jeweils 2 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkandiylteil, jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Arylalkyl, Arylalkylcarbonyl oder Arylalkyloxycarbonyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil oder jeweils gegebenenfalls im

15 Arylteil einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Arylcarbonyl oder Aryloxycarbonyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen,

20 R<sup>2</sup> außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylcarbonyloxy oder Arylaminocarbonylaminocarbonyloxy mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil steht, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen,

25 R<sup>2</sup> außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Heteroaryl, Heteroarylcarbonyl, Heteroaryloxycarbonyl, Heteroarylcarbonyloxy oder Heteroarylaminocarbonylaminocarbonyloxy mit

jeweils 2 bis 9 Kohlenstoffatomen und 1 bis 4 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - im Heteroarylteil steht, wobei als Heteroarylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten Arylsubstituenten in Frage kommen und

5 R<sup>3</sup> für CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub> steht,

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> und X<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für gegebenenfalls einfach bis sechsfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, außerdem für Hydroxycarbonyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Cycloalkyloxycarbonyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Amino oder Aminocarbonyl stehen, wobei als Aminosubstituenten jeweils in Frage kommen:

25 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen, Alkoxycarbonyl oder Alkylcarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder im Arylteil jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Arylaminocarbonyl oder Arylmethylsulfonyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten in Frage kommen;

außerdem für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylthiomethylsulfonyl oder Arylazo mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil stehen, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen und

wobei mindestens einer der Substituenten X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> oder X<sup>4</sup> für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl (mit Ausnahme des Chlormethylrestes), Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis sechsfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, außerdem für Hydroxycarbonyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Cycloalkyloxycarbonyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Amino oder Aminocarbonyl steht, wobei als Aminosubstituenten jeweils infrage kommen:

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen, Alkoxyalkyl oder Alkylcarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder im Arylteil jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Arylcarbonyl, Arylsulfonyl, Arylamino-carbonyl oder Arylmethylsulfonyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen;

außerdem für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylihomethylsulfonyl oder Arylazo mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil wie Phenyl oder Naphthyl steht, wobei als Arylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen  
5 infrage kommen.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Substituenten infrage kommen:  
10

Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylothio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 15 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl, Alkoxyalkoxy, Alkanoyl, Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 3 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 25 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes Phenyl,

R<sup>2</sup> für Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor, Chlor und/oder Brom -  
30

substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Dialkoxyphosphonyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl bzw. Alkenyl oder Alkinylteilen steht, oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Dialkoxyphosphoryl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl bzw. Alkenyl oder Alkinylteilen steht, wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Phenylsubstituenten die bei R<sup>1</sup> genannten in Frage kommen,

R<sup>2</sup> außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Amino oder Aminocarbonyl steht, wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

Formyl, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Carbamoyl, Thiocabamoyl oder Sulfamoyl, Cycloalkyl, Cycloalkylcarbonyl oder Cycloalkyloxycarbonyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil, Alkylcarbonyl, Alkenylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkenyloxycarbonyl, Alkylthio-carbonyl, Alkoxy-thiocabonyl oder Alkylthio-thiocabonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen geradkettigen oder verzweigten Alkylteilen, jeweils zweifach verknüpftes und ringgeschlossenes Alkandiylcarbonyl oder Alkandiyoxy carbonyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkandiylteil, jeweils gegebenenfalls im Phenylteil einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl, Phenylalkylcarbonyl oder Phenylalkyloxycarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil oder jeweils gegebenenfalls im Phenylteil einfach oder zweifach,

gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenylcarbonyl oder Phenoxy-carbonyl, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen,

5        R<sup>2</sup> außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder ver-  
schieden substituiertes Phenyl, Phenylcarbonyl, Phenoxy carbonyl, Phenylcar-  
bonyloxy oder Phenylaminocarbonylaminocarbonyloxy steht, wobei als Phenyl-  
substituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen,

10      R<sup>2</sup> außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder ver-  
schieden substituiertes Heteroaryl, Heteroarylcarbonyl, Heteroaryloxycarbonyl,  
Heteroarylcarbonyloxy oder Heteroarylaminocarbonylaminocarbonyloxy mit  
jeweils 2 bis 9 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen  
Heteroatomen - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel - im  
Heteroarylteil steht, wobei als Heteroarylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> ge-  
nannten Phenylsubstituenten infrage kommen. Als Heteroaryl sei genannt  
15      Pyridyl, Furanyl, Thiophenyl, Piperidinyl, Pyrrolyl.

R<sup>3</sup> für CF<sub>3</sub> steht,

20      X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> und X<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Chlor, Brom,  
Cyano, Nitro, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkyl-  
thio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für  
Cycloalkyl mit 3, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder  
verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfi-  
nyl, Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7  
gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für gegebenenfalls einfach bis  
vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder  
25      verzweigtes Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder  
verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen  
oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxy-  
alkylen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen stehen, außerdem für Hydroxycarbonyl,  
für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylcarbonyl oder Alkoxy carbonyl  
30      mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Cycloalkyloxycarbonyl

mit 3, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Amino oder Aminocarbonyl stehen, wobei als Aminosubstituenten jeweils infrage kommen:

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,  
5 Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen, Alkoxyalkyl oder Alkylcarbonyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder im Phenylteil jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylcarbonyl, Phenylsulfonyl, Phenylaminocarbonyl oder Phenylmethylsulfonyl, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen;

10 außerdem für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Phenylsulfonyloxy, Phenylcarbonyl, Phenoxy carbonyl, Phenylthiomethylsulfonyl oder Phenylazo, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen infrage kommen und  
15 wobei mindestens einer der Substituenten X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> oder X<sup>4</sup> für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl (mit Ausnahme des Chlormethylrestes), Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylsulfonyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, zweifach verknüpftes Dioxyalkylen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht, außerdem für Hydroxycarbonyl, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylcarbonyl oder Alkoxy carbonyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, für Cycloalkyloxycarbonyl mit 3, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Amino oder Aminocarbonyl steht, wobei als Aminosubstituenten jeweils infrage kommen:  
20  
25  
30

5

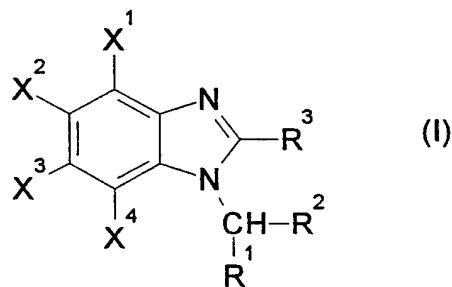
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 Halogenatomen, Alkoxyalkyl oder Alkylcarbonyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen oder im Phenylteil jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylcarbonyl, Phenylsulfonyl, Phenylaminocarbonyl oder Phenylmethylsulfonyl, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen;

10

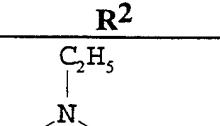
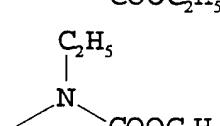
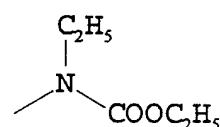
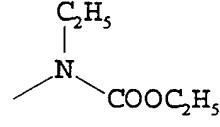
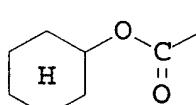
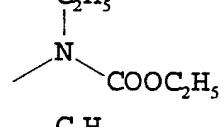
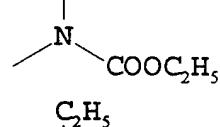
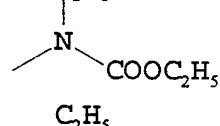
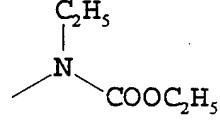
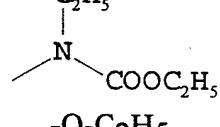
außerdem für jeweils gegebenenfalls im Phenylteil einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenylthio, Phenylsulfinyl, Phenylsulfonyl, Phenylsulfonyloxy, Phenylcarbonyl, Phenoxy carbonyl, Phenylthiomethylsulfonyl oder Phenylazo, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die bei R<sup>1</sup> genannten infrage kommen infrage kommen.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden substituierten Benzimidazole der allgemeinen Formel (I) genannt:

15



- 19 -

X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
Br	H	Cl-CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -	H	H	
Br	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -S-CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -	H	H	
H	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> -O-	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> -O-	H	H	
Br	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -O-CO-	H	H	
Br	H		H	H	
Br	H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-CO-	H	H	
Br	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-	H	H	
Br	H	F <sub>3</sub> C-S-	H	H	
Cl	H	F <sub>3</sub> C-S-	H	H	
COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	F <sub>3</sub> C-O-	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

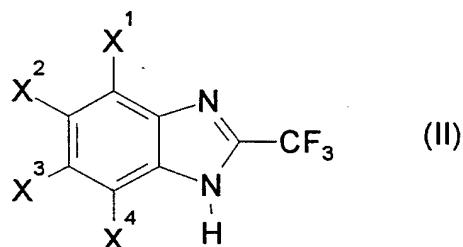
- 20 -

$X^1$	$X^2$	$X^3$	$X^4$	$R^1$	$R^2$
	H	$CF_3$	H	H	
	H	$F_3C-O-$	H	H	
Br	H	$ClFCH-CF_2-S-$	H	H	
Br	H	$ClFCH-CF_2-S-$ $F_3C-CHF-CF_2-S-$	H	H	
Br	H	$F_3C-CHF-CF_2-S-$ $CF_3$	H	H	
$CF_3$ $COO-n-C_3H_7$	H H	$CF_3$ $CF_3$	H H	H	
$COO-i-C_3H_7$	H	$CF_3$	H	H	
$COO-n-C_4H_9$	H	$CF_3$	H	H	

- 21 -

<b>X<sup>1</sup></b>	<b>X<sup>2</sup></b>	<b>X<sup>3</sup></b>	<b>X<sup>4</sup></b>	<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
COO-s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	H	
COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	H	
COO-s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		F <sub>3</sub> C-O-	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
COO-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
COO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
COO-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
COO-s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
COO-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	F <sub>3</sub> C-O-	H	H	
COO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	F <sub>3</sub> C-O-	H	H	
COO-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	F <sub>3</sub> C-O-	H	H	
COO-s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	F <sub>3</sub> C-O-	H	H	
COO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	F <sub>3</sub> C-O-	H	H	
COO-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	F <sub>3</sub> C-O-	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
COO-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	F <sub>3</sub> C-O-	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
COO-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	F <sub>3</sub> C-O-	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

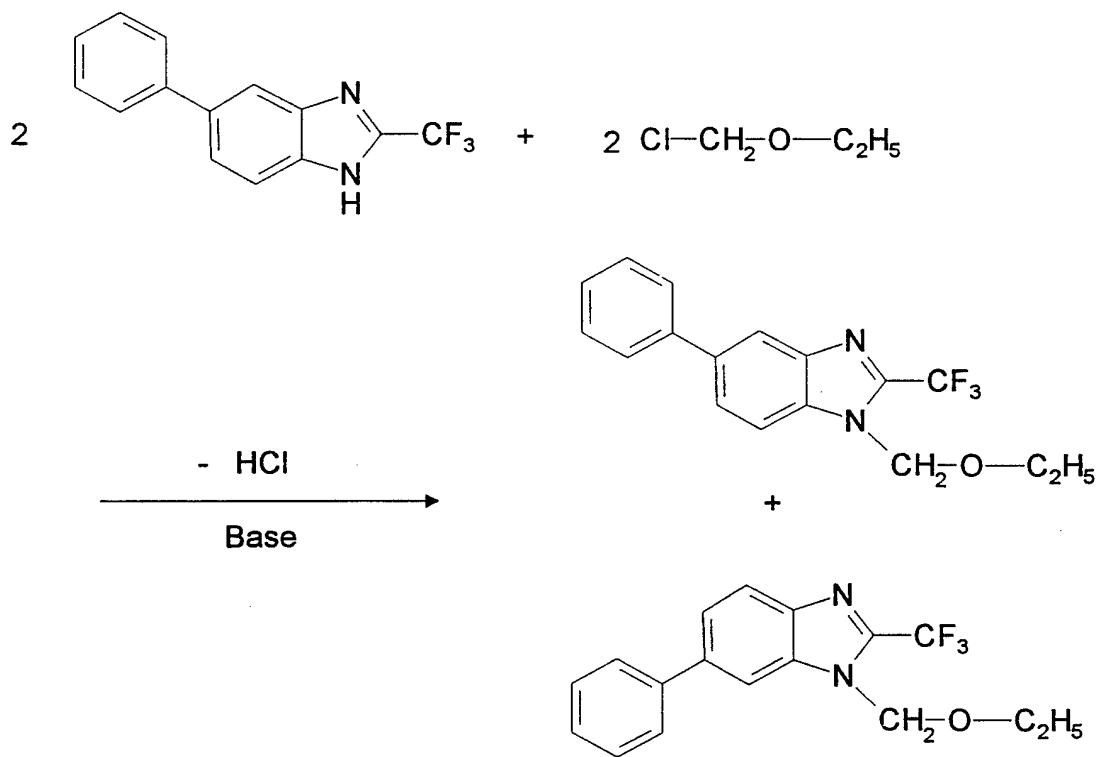
Auch die bei der Herstellung der substituierten Benzimidazole der Formel (I) genannten 1H-Benzimidazole der Formel (II) lassen sich wie die Verbindungen der Formel (I) als Schädlingsbekämpfungsmittel einsetzen. Bevorzugt sind dabei 1H-Benzimidazole der Formel (II) genannt, in der die Substituenten die bei den 5 Verbindungen der Formel (I) aufgeführten bevorzugten und besonders bevorzugten Bedeutungen haben. Im einzelnen sind folgende Verbindungen der Formel (II) genannt:



X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>
H	CF <sub>3</sub>	Br	H
H	$\begin{array}{c} \text{---O---C---O---} \\   \\ \text{CF}_3 \quad \text{CH}_2\text{---CF}_3 \end{array}$		H
H	-OCF <sub>3</sub>	Cl	H
H	-OCF <sub>3</sub>	Br	H
H		-O-CFCl-CFCl-O-	H

- 23 -

Verwendet man beispielsweise 5(6)-Phenyl-2-trifluormethyl-benzimidazol und Chlor-methylethylether als Ausgangsverbindungen, so lässt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema darstellen:



5

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe benötigten 1H-Benzimidazole sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen  $R^3$ ,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  und  $X^4$  vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die 1H-Benzimidazole der Formel (II) sind bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren (vergl. z.B. J. Amer. Chem. Soc. 75, 1292 [1953]; US 3.576.818).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin als Ausgangsprodukte erforderlichen Verbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert.

In dieser Formel (III) stehen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

A steht vorzugsweise für einen bei Alkylierungsmitteln üblichen Abgangsrest, vorzugsweise für Halogen, insbesondere für Chlor, Brom oder Iod oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyloxy, Alkoxyssulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy, wie insbesondere Methansulfonyloxy, Trifluormethansulfonyloxy, Methoxysulfonyloxy, Ethoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy.

A steht außerdem auch für eine Alkohol-, Alkanoyloxy- oder Alkoxygruppe, wie beispielsweise eine Hydroxy-, Acetoxy- oder Methoxygruppe.

Die Verbindungen der Formel (III) sind bekannt oder erhältlich in Analogie zu bekannten Verfahren (vergl. z.B. DE 20 40 175; DE 21 19 518; *Synthesis* 1973, 703).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petroleumether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglycoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester, wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester oder Basen wie Pyridin oder organische Säuren, wie Ameisenäsäure oder Essigsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Erdalkali- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogen-carbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithium-diethylamid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhy-

droxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, Lithium-organische Verbindungen, wie n-Butyllithium sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin,  
5 Di-isopropyl-ethylamin, Tetramethylguanidin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, Piperidin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diaza-bicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

In den Fällen, wo A in Formel (III) für eine Alkohol-, Alkanoyloxy oder Alkoxygruppe steht, kommen als Reaktionshilfsmittel auch organische oder anorganische Säuren,  
10 wie beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure, p-Toluolsulfonsäure, Perfluorbutansulfonsäure oder stark saure Ionenaustauscher infrage.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann gegebenenfalls auch in einem Zweiphasensystem, wie beispielsweise Wasser/Toluol oder Wasser/Dichlormethan, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Phasentransferkatalysators, durchgeführt werden. Als  
15 Beispiele für solche Katalysatoren seien genannt: Tetrabutylammoniumiodid, Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Tributyl-methylphosphoniumbromid, Trimethyl-C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-alkylammoniumchlorid, Trimethyl-C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-alkylammoniumbromid, Dibenzyl-dimethyl-ammoniummethylsulfat, Dimethyl-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-alkylbenzylammoniumchlorid, Dimethyl-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-alkyl-benzylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Triethylbenzylammoniumchlorid, Methyltriocetylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumchlorid, 15-Krone-5, 18-Krone-6 oder Tris-[2-(2-methoxyethoxy)-ethyl]-amin.  
20

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man  
25 bei Temperaturen zwischen -70°C und +200°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 130°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man pro Mol an 1H-Benzimidazol der Formel (II) im allgemeinen 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,5 Mol an Verbindung der Formel (III) und gegebenenfalls 0,01 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 3,0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein.

- 5 In einer besonderen Durchführungsform ist es auch möglich, die 1H-Benzimidazole der Formel (II) zunächst in einem vorgelagerten Reaktionsschritt mit Hilfe üblicher Silylierungsverfahren beispielsweise mit Hexamethyldisilazan oder Trimethylsilylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, wie beispielsweise Schwefelsäure, Trifluoressigsäure, Ammoniumsulfat, Imidazol oder Saccharin bei
- 10 Temperaturen zwischen -20°C und +50°C zu silylieren und die so erhältlichen 1-Tri-methylsilylbenzimidazole in einer anschließenden zweiten Stufe mit Alkylierungsmitteln der Formel (II) gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren umzusetzen. In diesem Fall ist es von Vorteil als Katalysator zur Alkylierungsreaktion Zinn-tetrachlorid zuzusetzen (vergl. z.B. Chem. Heterocycl. Comp. USSR 24, 514 [1988])
- 15 Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach bekannten Verfahren (vergl. hierzu auch die Herstellungsbeispiele).

Die Reinigung der Endprodukte der Formel (I) erfolgt mit Hilfe üblicher Verfahren, beispielsweise durch Säulenchromatographie oder durch Umkristallisieren.

- 20 Die Charakterisierung erfolgt mit Hilfe des Schmelzpunktes oder bei nicht kristallisierenden Verbindungen - insbesondere bei Regioisomerengemischen - mit Hilfe der Protonen-Kernresonanzspektroskopie (<sup>1</sup>H-NMR).

- 25 Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygiene-sektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam.

Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*;

aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*;

5 aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*;

aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*;

aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*;

aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*;

aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea madera*e, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*;

10 aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*;

aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*;

aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*;

15 aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*;

aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*;

aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurigaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*;

20 aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*;

25 aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*,

Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana; aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni,

5 Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gib-

10 bium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica;

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.;

aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila

15 melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa;

20 aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.;

aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans;

aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermatophagoides spp., Eriophyes ribis, Phyllocoptes oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Choriop-

25 tes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp..

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten und Endoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken,

Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge, Flöhe und endoparasitisch lebende Würmer.

Sie sind gegen normalsensible und resistente Arten und Stämme, sowie gegen alle parasitierenden und nicht parasitierenden Entwicklungsstadien der Ekto- und Endoparasiten wirksam.

5

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide Wirksamkeit aus.

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Larven der Meerrettichblattkäfer (*Phaedon cochleariae*) oder gegen die Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) oder gegen andere *Plutella*-Arten, wie beispielsweise *Plutella xylostella* oder gegen die Tabakknospenraupe (*Heliothis virescens*) ebenso wie zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Milben, wie beispielsweise gegen die gemeine Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) oder zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Nematoden, wie beispielsweise 10 gegen die Nematodenart *Globodera rostochiensis* einsetzen.

10

Daneben lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe auch zur Bekämpfung von Hygiene- und Vorratsschädlingen, wie beispielsweise gegen die Stubenfliege (*Musca domestica*) oder gegen den Kornkäfer (*Sitophilus granarius*) oder gegen Schabenarten, wie beispielsweise *Blattella germanica* oder *Periplaneta americana* einsetzen.

15

20

Darüberhinaus lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von parasitisch lebenden Warmblüterschädlingen, wie beispielsweise gegen Räudemilben (*Psoroptes ovis*) einsetzen.

25

Daneben weisen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine starke fungizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe auch sind für den Gebrauch als Fungizide geeignet.

Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmidiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen Krankheiten, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

5 Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubense*;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *Peronospora brassicae*;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;

10 Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;

Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

Pyrenophora-Arten, wie beispielweise *Pyrenophora teres* oder *Pyrenophora graminea* (Konidienform: Drechslera, Synonym: *Helminthosporium*);

15 Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus* (Konidienform: Drechslera, Synonym: *Helminthosporium*);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;

20 Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

25 Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercosporella herpotrichoides*.

30 Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut und des Bodens.

Dabei können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen den Erreger des echten Getreidemehltaues (*Erysiphe graminis*) oder zur Bekämpfung von Krankheiten im Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen den Erreger der Tomatenbraun-

5 faule (*Phytophthora infestans*) oder gegen den Erreger des falschen Rebenmehltaues (*Plasmopara viticola*) oder zur Bekämpfung von Reiskrankheiten, wie beispielsweise gegen den Erreger der Reisfleckenkrankheit (*Pyricularia oryzae*) eingesetzt werden.

Darüberhinaus können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in entsprechenden Aufwandsmengen auch als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere 10 als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet 15 werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: *Sinapis*, *Lepidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Anthemis*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Sesbania*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Rotala*, *Lindernia*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Emex*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver*, *Centaurea*.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: *Gossypium*, *Glycine*, *Beta*, *Daucus*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Linum*, *Ipomoea*, *Vicia*, *Nicotiana*, *Lycopersicon*, *Arachis*, *Brassica*, *Lactuca*, *Cucumis*, *Cucurbita*.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: *Oryza*, *Zea*, *Triticum*, *Hordeum*, *Avena*, *Secale*, *Sorghum*, *Panicum*, *Saccharum*, *Ananas*, *Asparagus*, *Allium*.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Zitrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerensfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

5 Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von mono- und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen wie beispielsweise Mais, Weizen oder Soja einsetzen.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie

10 Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

15 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als

20 Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie

25

30

Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normalsdruck gasförmig sind, z.B.

- 5     Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage:
- 10    z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infragen: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- 15

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden,

- 20    wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zinn verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung

mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbon-säureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen  
5 hergestellte Stoffe u.a..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv  
10 wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gewichtsprozent liegen.

15 Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

20 Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Insekten, Milben, Zecken usw. auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere Ergebnisse, z.B. höhere Milchleistungen, höheres Gewicht, schöneres Tierfell, längere Lebensdauer usw. erreicht werden können.

25 Die Anwendung der erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe geschieht auf diesem Gebiet in bekannter Weise, beispielsweise durch orale Anwendung in Form von Tabletten, Kapseln, Tränken oder Granulaten, durch dermale bzw. äußerliche Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on oder spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in

Form beispielsweise der Injektion sowie ferner durch das "feed-through"-Verfahren. Daneben ist auch eine Anwendung als Formkörper (Halsband, Ohrmarke) möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei der Anwendung als Fungizide ebenfalls in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie

- 5 Fungizide, Insektizide, Akarizide und Herbizide sowie in Mischungen mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren.

Die Wirkstoffe können bei der Anwendung als Fungizide als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

- 10 15 Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können bei der Anwendung als Fungizide die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden: Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Gew.-%.

Bei der Saatgutbehandlung werden bei der Anwendung als Fungizide im allgemeinen 20 Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Bei der Behandlung des Bodens sind bei der Anwendung als Fungizide Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-% am Wirkungsort erforderlich.

- 25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei der Anwendung als Herbizide als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcabonsäuren, wie z.B.

Dichlorpicolinsäure, Dicamba oder Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyrr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkan-säureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chlорidazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

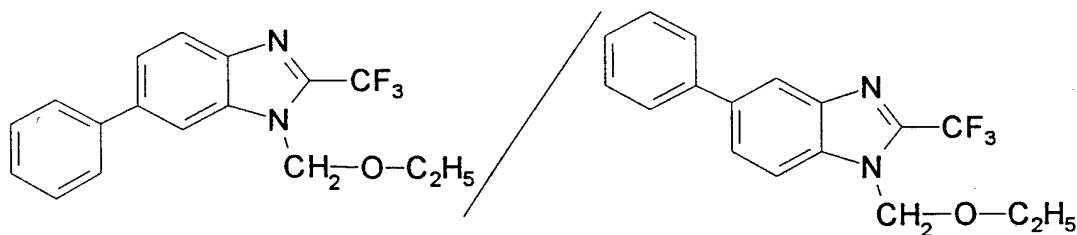
Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist bei der Anwendung als Herbizide möglich.

Die Wirkstoffe können dabei als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen; Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können bei der Anwendung als Herbizide sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann bei der Anwendung als Herbizide in einem 5 größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,001 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,005 und 5 kg pro Hektar.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den 10 nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:Beispiel 1:

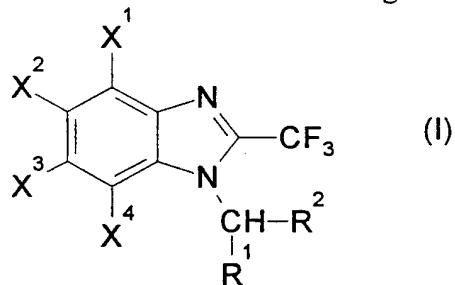
5 7,9 g (0,03 Mol) 5(6)-Phenyl-2-trifluormethyl-1H-benzimidazol und 8,2 g (0,06 Mol) pulverisiertes Kaliumcarbonat werden in 70 ml Essigester für 15 Minuten auf Rückflußtemperatur erhitzt, anschließend mit 3,9 g (0,04 Mol) (Chlormethyl-ethylether in 20 ml Essigester versetzt und unter Rühren für weitere 4 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die abgekühlte Reaktionsmischung zweimal  
 10 mit jeweils 40 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeengt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt.

Man erhält 6,9 g (71 % der Theorie) an 1-Ethoxymethyl- 5(6)-phenyl-2-trifluormethyl-benzimidazol als Regioisomerengemisch im Verhältnis 1:1.

15 <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>/Tetramethylsilan): d = 5,84 (s, 2H); 5,89 (s, 2H) ppm [jeweils N-CH<sub>2</sub>-O-].

- 39 -

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden substituierten Benzimidazole der allgemeinen Formel (I):



Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
2	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 90-90°C
3	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 70-74°C
4	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 75-79°C
5	Br (H)	H (CF <sub>3</sub> )	CF <sub>3</sub> (H)	H (Br)	H H	-CH=CH <sub>2</sub>	Fp. 53-56°C (82:18)
6	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H	-CO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fp. 120-123°C
7	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 80-84°C
8	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H	-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 163-166°C

- 40 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
9	Br (H)	H (CF <sub>3</sub> )	CF <sub>3</sub> (H)	H (Br)	H	-CH=CH-CH <sub>3</sub>	Fp. 80-83°C (93:7)
10	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H	Cl ^ \ CH=C ` CH <sub>3</sub>	Fp. 60-63°C (E/Z=64:36)
11	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CO- (H)	H	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5,59; 5,60; 7,54-8,62
12	H	F <sub>2</sub> CH-CF <sub>2</sub> -O- (H)	H	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
13	Br (H)	H (CF <sub>3</sub> )	CF <sub>3</sub> (H)	H (Br)	H	-O-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5,94; 6,00 (63:37)
14	Br (H)	H (CF <sub>3</sub> )	CF <sub>3</sub> (H)	H (Br)	H	-O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp. 70-73°C (76:24)
15	Br (H)	H (CF <sub>3</sub> )	CF <sub>3</sub> (H)	H (Br)	H	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5,94; 6,00 (64:36)
16	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Fp. 71-73°C
17	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 195-200°C
						O -O-C(=O)-NH-C(=O)-NH-    C	
						Cl	
18	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H	-O-CO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Fp. 98-101°C
19	Br (H)	H (CF <sub>3</sub> )	CF <sub>3</sub> (H)	H (Br)	H	C -O-CH <sub>2</sub> -    C	<sup>1</sup> H-NMR *): 6,08; ,14 (70:30)

- 41 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
20	Br (H)	H (CF <sub>3</sub> )	CF <sub>3</sub> (H)	H (Br)	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 82-85°C (87:13)
21	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 128-130°C
22	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H	CN	Fp. 147-151°C
23	H (H)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO- (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-)	H	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5,89 (1:1)
24	H (H)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO- (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-)	H	H	H		Fp. 105-109°C (1:1)
25	H (H)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO- (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-)	H	H	H	CN	Fp. 102-105°C (1:1)
26	H (H)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	H	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): 6,02; 5,98 (40:60)
27	Br (H)	H (CF <sub>3</sub> )	CF <sub>3</sub> (H)	H (Br)	H	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5,94; 6,03
28	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 103-106°C

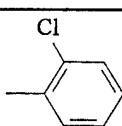
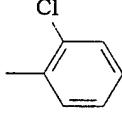
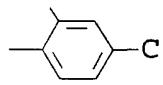
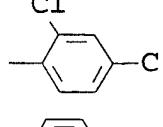
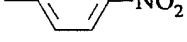
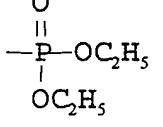
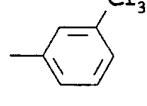
- 42 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
29	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 92-94°C
30	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 70-73°C
31	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 70-74°C
32	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 70-73°C
33	H	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-		H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 70-74°C
34	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
35	H	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-		H	H		Fp. 105-108°C (x HCl)

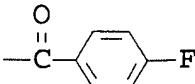
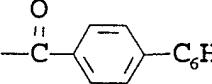
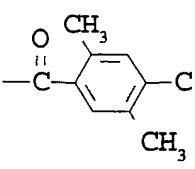
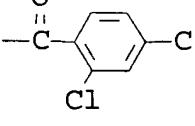
- 43 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
36	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 80-83°C
37	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 135-136°C
38	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 76-78°C
39	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 174-176°C
40	Br	H	CF <sub>3</sub>	H	H		Fp. 109-112°C
41	Br (H)	H (CF <sub>3</sub> )	CF <sub>3</sub> (H)	H (Br)	H	-S-CH <sub>3</sub>	Fp. 56-60°C (1:1)
42	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

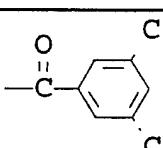
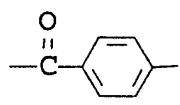
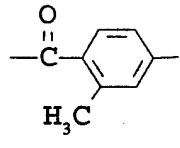
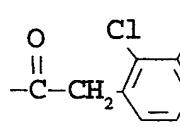
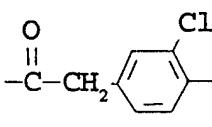
- 44 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
43	H	CF <sub>3</sub>	Cl	H	H		
44	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H		
45	H	CF <sub>3</sub>	Cl	H	H		
46	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H		
47	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		
48	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		
49	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		
50	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 90-92°C
51	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H	-CO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
52	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H	CN	
53	H	CF <sub>3</sub>	Cl	H	H	CN	
54	H	CF <sub>3</sub>	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H	-CO-NH <sub>2</sub>	

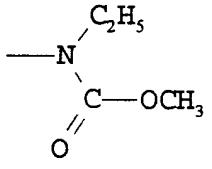
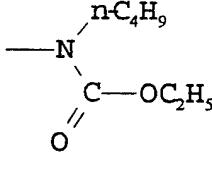
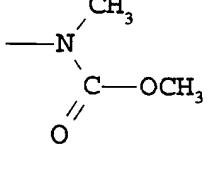
- 45 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
55	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H	-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
56	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *); A: 5.66; 7.83; 8.23 B: 5.71; 8.00; 8.06
57	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *); A: 5.67; 7.43; 8.33 B: 5.73; 7.63; 8.10
58	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *); A: 5.75; 7.45; 8.30 B: 5.78; 7.75; 7.97
59	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *); A: 5.60; 7.41; 8.28 B: 5.63; 7.63; 8.06
60	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *); A: 5.71; 7.42; 8.28 B: 5.75; 7.66; 8.06

- 46 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
61	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.67; 7.39; 8.29 B: 5.73, 7.60 u. 8.05
62	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.83; 7.68; 8.25 B: 5.90; 7.75; 8.03
63	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.60; 7.38; 8.26 B: 5.64, 7.62 u. 8.04
64	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.30; 7.54; 8.22 B: 5.35; 7.75; 8.02
65	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.11; 7.15; 8.23 B: 5.15; 7.40; 8.02

- 47 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
66	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	CN	<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.60; 7.80; 8.34 B: 5.65; 7.96; 8.13
67	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.86; 7.98; 8.33 B: 5.90; 8.03; 8.21
68	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.85; 7.99; 8.32 B: 5.90; 8.02; 8.22
69	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.87; 7.98; 8.34 B: 5.91; 8.05; 8.22
70	H	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-		H	H	-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.61; 7.45; 7.65
71	H	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-		H	H	-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 141-143°C
72	H	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-		H	H	CN	Fp. 132-134°C
73	H		-O-CF <sub>2</sub> -O-	H	H	-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fp. 76-78°C

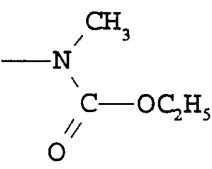
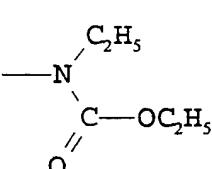
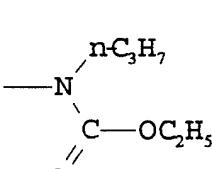
- 48 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
74	H		-O-CF <sub>2</sub> -O-		H H	-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 188-189°C
75	H		-O-CF <sub>2</sub> -O-		H H	CN	Fp. 145-147°C
76	H	CF <sub>3</sub> (Br)	Br (CF <sub>3</sub> )		H H	-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.65; 8.03; 8.23 B: 5.69; 8.05; 8.20
77	H	CF <sub>3</sub> (Br)	Br (CF <sub>3</sub> )		H H		<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.56; 7.59; 8.29 B: 5.59; 7.61; 8.26
78	H	CF <sub>3</sub> (H)	H (CF <sub>3</sub> )		H H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.38; 7.18- 7.94; B: 5.40
79	H	CF <sub>3</sub> (H)	H (CF <sub>3</sub> )		H H	OH	<sup>1</sup> H-NMR *): 2.2; 7.76; 8.1
80	H	CF <sub>3</sub> (Br)	Br (CF <sub>3</sub> )		H H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.64; 8.03; 8.21 B: 5.72; 8.06; 8.18
81	H	CF <sub>3</sub>	Br		H H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 66°C
82	H	Br	CF <sub>3</sub>		H H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): B: 5.72; 8.05; 8.17

- 49 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
83	H	CF <sub>3</sub> (Br)	Br (CF <sub>3</sub> )	H	H	-O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): A: 6.67; 8.08; 8.27 B: 5.69; 8.11; 8.25
84	H	CF <sub>3</sub> (Br)	Br (CF <sub>3</sub> )	H	H	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.51; 7.89; 8.17 B: 5.71; 7.93; 8.21
85	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.69; 7.82; 8.23 B: 5.71; 8.00; 8.03
86	H	CF <sub>3</sub>	Cl	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 73°C
87	H	Cl	CF <sub>3</sub>	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): B: 5.71; 8.00; 8.03
88	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H	-O-CH(CH <sub>2</sub> F) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.83; 7.78; 8.03 B: 5.89; 8.01; 8.26
89	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H	-O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.70; 7.80; 8.06 B: 5.73; 7.99; 8.21

- 50 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
90	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.73; 7.81; 8.04 B: 5.77; 8.00; 8.02
91	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.90; 8.00; 8.21 B: 5.93; 8.03; 8.31
92	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.89; 8.00; 8.21 B: 5.95; 8.03; 8.33
93	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.89; 8.00; 8.22 B: 5.91; 8.04; 8.32
94	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	H	-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 73°C
95	H	CF <sub>3</sub> (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): A: 1.91; 5.34 ; 7.57; 8.12
96	H		-O-CF <sub>2</sub> -O-	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 92°C

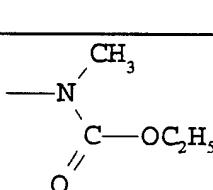
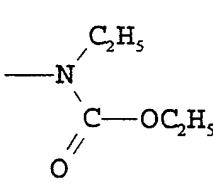
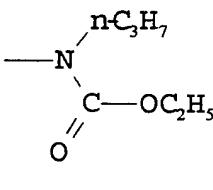
- 51 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
97	H	-O-CF <sub>2</sub> -O-		H	H	-O-CH(CH <sub>2</sub> F) <sub>2</sub>	Fp. 64°C
98	H	-O-CF <sub>2</sub> -O-		H	H	-O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp. 41°C
99	H	-O-CF <sub>2</sub> -O-		H	H	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Fp. 87°C
100	H	-O-CF <sub>2</sub> -O-		H	H		Fp. 93°C
101	H	-O-CF <sub>2</sub> -O-		H	H		Fp. 67°C
102	H	-O-CF <sub>2</sub> -O-		H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): 5.89; 7.51
103	H	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-		H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.63; 7.52; 7.63
104	H	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-		H	H	-O-CH(CH <sub>2</sub> F) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.82; 7.42; 7.68
105	H	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-		H	H		Fp. 118°C

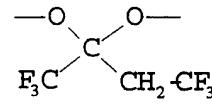
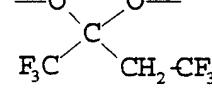
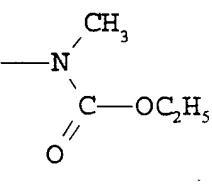
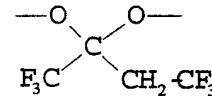
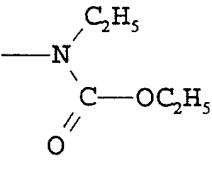
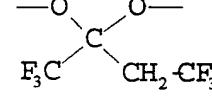
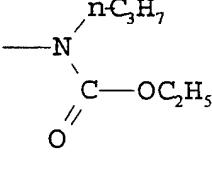
- 52 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
106	H	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-		H	H		Fp. 85°C
107	H	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-		H	H		Fp. 103°C
108	H	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-		H	H	-O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.75; 7.48; 7.54
109	H	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-		H	H	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.81; 7.49; 7.68
110	H	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-		H	H	-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 90°C
111	H	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-		H	CH <sub>3</sub>	-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.84; 5.34; 7.65
112	H	-O-CF <sub>2</sub> -CHF-O- (-O-CHF-CF <sub>2</sub> -O-)		H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.84; 7.64; 7.71
113	H	-O-CF <sub>2</sub> -CHF-O- (-O-CHF-CF <sub>2</sub> -O-)		H	H	-O-CH(CH <sub>2</sub> F) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.81; 6.01; 7.35; 7.61
114	H	-O-CF <sub>2</sub> -CHF-O- (-O-CHF-CF <sub>2</sub> -O-)		H	H	-O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.70; 6.03; 7.50; 7.60
115	H	-O-CF <sub>2</sub> -CHF-O- (-O-CHF-CF <sub>2</sub> -O-)		H	H	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.56; 6.00; 7.46; 7.54

- 53 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
116	H	-O-CF <sub>2</sub> -CHF-O- (-O-CHF-CF <sub>2</sub> -O-)		H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): 5.78; 6.01; 7.43; 7.57
117	H	-O-CF <sub>2</sub> -CHF-O- (-O-CHF-CF <sub>2</sub> -O-)		H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): 5.80; 6.00; 7.45; 7.48
118	H	-O-CF <sub>2</sub> -CHF-O- (-O-CHF-CF <sub>2</sub> -O-)		H	H		<sup>1</sup> H-NMR *): 5.85; 6.05; 7.53-7.68
119	H	-O-CF <sub>2</sub> -CHF-O- (-O-CHF-CF <sub>2</sub> -O-)		H	H	-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 4.98; 6.03; 7.09; 7.63
120	H	-O-CF <sub>2</sub> -CHF-O- (-O-CCHF-CF <sub>2</sub> -O-)		H	CH <sub>3</sub>	-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 1.86; 6.01; 7.19; 7.62
121	H	-O-CF <sub>2</sub> -CClF-O- (-O-CClF-CF <sub>2</sub> -O-)		H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 2.35; 7.15-7.98
122	H	-O-CF <sub>2</sub> -CClF-O- (-O-CClF-CF <sub>2</sub> -O-)		H	H	-O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	

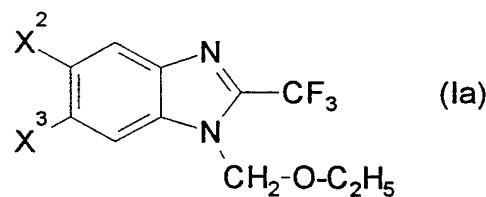
- 54 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
123	H		-O-CF <sub>2</sub> -CClF-O- (-O-CClF-CF <sub>2</sub> -O-)		H	H	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH
124	H				H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
125	H				H	H	
126	H				H	H	
127	H				H	H	
128	H	CF <sub>3</sub> O (H)	H (CF <sub>3</sub> O)		H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
129	H	CF <sub>3</sub> O	CF <sub>3</sub> O		H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
							<sup>1</sup> H-NMR *): 5.50; 7.78; 7.82

- 55 -

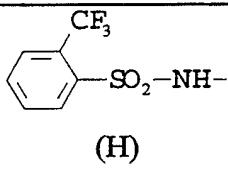
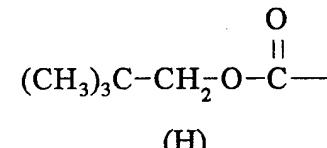
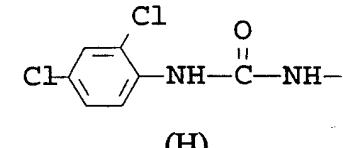
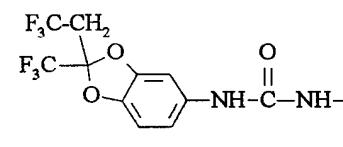
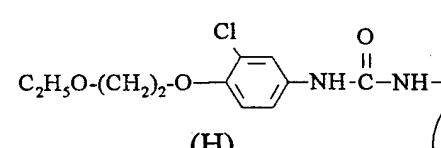
Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	physikalische Eigenschaften
130	H	CF <sub>3</sub> O	CF <sub>3</sub> O	H	H	-O-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.51; 7.75; 7.79
131	H	CF <sub>3</sub> O	CF <sub>3</sub> O	H	H	-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.48; 7.76; 7.80
132	H	CF <sub>3</sub> O	CF <sub>3</sub> O	H	H	-O-CH(CH <sub>2</sub> F) <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.80; 7.78; 7.84
133	H (CF <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> - (H)	H (CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> -)	CF <sub>3</sub> (H)	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.80; 8.25; 8.56
134	H	CF <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> O)	(CH <sub>3</sub> O) CF <sub>3</sub>	H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR *): A: 5.49; 7.05; 7.70 B: 5.50; 7.10; 7.73
135	H	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-CO- (H)	H ((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N-CO-)		H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>1</sup> H-NMR *): 5.73; 5.74; 7,29-8,63
136	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-CO- (H)	H (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-CO-)		H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>1</sup> H-NMR *): 5.72; 5.74; 7.65-8.59
137	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-NH- (H)	H (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-NH-)		H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>1</sup> H-NMR *): 5.70; 7.21-8.48; 7.98
138	H	CH <sub>3</sub> O-CO- (H)	H (CH <sub>3</sub> O-CO-)		H	H	-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>1</sup> H-NMR *): 5.72; 5.74; 7.68-8.59

In entsprechender Weise erhält man außerdem die folgenden substituierten Benzimidazole der allgemeinen Formel (Ia):

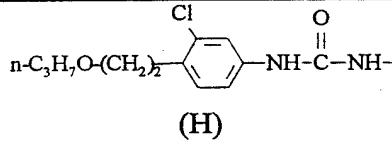
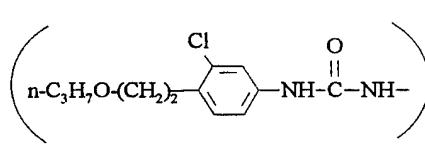
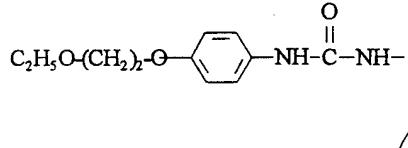
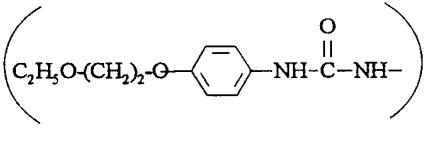
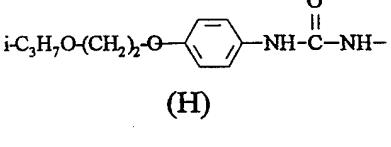
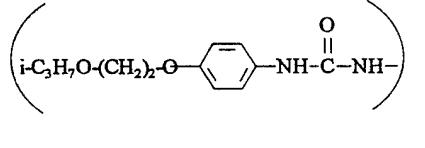


Bsp.-Nr.	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	physikalische Eigenschaften
139	 (H)	 	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.69; 5.70; 7.03-8.05
140	 (H)	 	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.65; 5.67; 6.71-8.03
141	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> -NH- (H)	H	
142	 (H)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> -NH-) H 	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.32; 5.63; 7.15-8.46

- 57 -

Bsp.-Nr.	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	physikalische Eigenschaften
143	 (H)	H	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.18; 5.63; 6.95-8.40
144	 (H)	H	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.81; 5.82; 7.65-8.62
145	 (H)	H	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.58; 5.62; 6.78-8.15
146	 (H)	H	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.53; 6.45-8.07
147	 (H)	H	<sup>1</sup> H-NMR *): 5.51; 5.54; 6.71-8.01

- 58 -

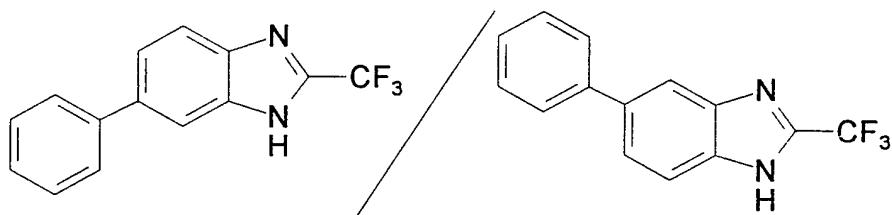
Bsp.-Nr.	$X^2$	$X^3$	physikalische Eigenschaften
148	 <p>(H)</p>	 <p>H</p>	
149	 <p>(H)</p>	 <p>H</p>	${}^1\text{H-NMR}^*)$ : 5.54; 5.58; 6.72-8.08
150	 <p>(H)</p>	 <p>H</p>	${}^1\text{H-NMR}^*)$ : 5.49; 5.53; 6.61-8.11

\*) Die  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in Deuterochloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) oder Hexadeutero-Dimethylsulfoxid ( $\text{DMSO-d}_6$ ) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung als  $\delta$ -Wert in ppm.

- 59 -

Herstellung der Ausgangsverbindung:

Beispiel II-1:



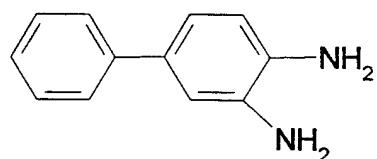
5

18,4 g (0,092 Mol) 3,4-Diaminobiphenyl werden mit 150 ml Trifluoressigsäure für 5 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Anschließend wird überschüssige Trifluoressigsäure abdestilliert, der Rückstand zwischen 200 ml Essigester und 70 ml Wasser verteilt, die organische Phase abgetrennt, mit jeweils 70 ml gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeengt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 2:1) gereinigt.

10

Man erhält 18,3 g (76 % der Theorie) an 5(6)-Phenyl-2-trifluormethyl-1H-benzimidazol als 1:1 Regioisomerengemisch vom Schmelzpunkt 177-182°C.

15

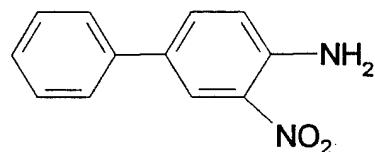


88 g (0,4 Mol) 4-Amino-3-nitro-biphenyl (92-prozentig) werden in 3.000 ml Methanol in Gegenwart von 10 g Raney-Nickel bei 60°C und einem Druck von 5 bar mit molekularem Wasserstoff hydriert. Zur Aufarbeitung wird das Raney-Nickel abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt.

20

- 60 -

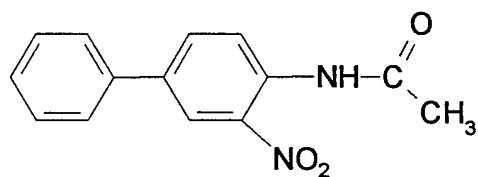
Man erhält 69,2 g (86 % der Theorie) an 3,4-Diaminobiphenyl vom Schmelzpunkt 96-99°C (Reinheit gemäß HPLC 92%).



5

43 g (0,15 Mol) 4-Acetamido-3-nitro-biphenyl (90-prozentig) werden zusammen mit 1,6 g (0,03 Mol) Natriummethylat in 500 ml Methanol für 2 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Zur Aufarbeitung gießt man die abgekühlte Reaktionsmischung in 1.300 ml Eiswasser, röhrt 10 Minuten, saugt dann ausgefallenen Niederschlag ab und 10 trocknet ihn.

Man erhält 33 g (94 % der Theorie) an 4-Amino-3-nitro-biphenyl vom Schmelzpunkt 163-165°C (Reinheit gemäß HPLC 92%).



15

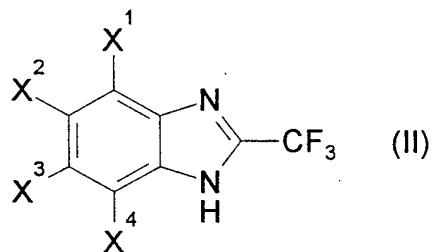
Zu einer Suspension von 84,4 g (0,4 Mol) 4-Acetamido-biphenyl (vergl. z.B. Beilstein Band 12, 4.Ergänzungswerk, S.3248) in 340 ml Eisessig gibt man bei 70°C tropfenweise unter Rühren eine Mischung aus 50,4 ml (1,2 Mol) 98-prozentiger Salpetersäure und 60 ml Eisessig und röhrt nach beendeter Zugabe eine weitere Stunde bei 70°C. 20 Zur Aufarbeitung gibt man die abgekühlte Reaktionsmischung in 1.00 ml Eiswasser,

- 61 -

röhrt 10 Minuten, saugt ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit 200 ml Wasser und trocknet ihn.

Man erhält 100 g (88 % der Theorie) an 4-Acetamido-3-nitro-biphenyl vom Schmelzpunkt 128-131°C (Reinheit gemäß HPLC 90%).

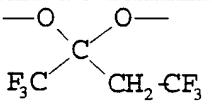
5 In entsprechender Weise erhält man die folgenden 1H-Benzimidazole der Formel



- 62 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	physikalische Eigenschaften
II-2	Br (H)	H (CF <sub>3</sub> )	CF <sub>3</sub> (H)	H (Br)	Fp. 149-151°C
II-3	H	H (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO- (H)	H	Fp. 120-122°C
II-4	H	CH <sub>3</sub> -CO- (H)	H (CH <sub>3</sub> -CO-)	H	Fp. 145-149°C
II-5	H	Cl-CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> - (H)	H (Cl-CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -)	H	Fp. 197-200°C
II-6	H	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-		H	Fp. >230°C
II-7	H	H <sub>3</sub> C-SO <sub>2</sub> - (H)	H (H <sub>3</sub> C-SO <sub>2</sub> -)	H	
II-8	Br (H)	H (Cl-CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -)	Cl-CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> - (H)	H (Br)	Fp. 180-187°C
II-9	H	CF <sub>3</sub> (Br)	Br (CF <sub>3</sub> )	H	Fp. 209°C
II-10	H	-O-CF <sub>2</sub> -O-		H	Fp. 242°C
II-11	H	-O-CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -O-		H	Fp. 235-237°C
II-12	H	-O-CF <sub>2</sub> -CHF-O- (-O-CHF-CF <sub>2</sub> -O-)		H	Fp. 217°C
II-13	H	-O-CFCl-CFCl-O-		H	Fp. 185°C
II-14	H	CF <sub>3</sub> O (Cl)	Cl (CF <sub>3</sub> O)	H	Fp. 144°C

- 63 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	physikalische Eigenschaften
II-15	H			H	Fp. 209°C
II-16	H	CF <sub>3</sub> O (H)	H (CF <sub>3</sub> O)	H	Fp. 168°C
II-17	H	CF <sub>3</sub> O	CF <sub>3</sub> O	H	Fp. 158°C
II-18	H	CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> - (CF <sub>3</sub> )	H (CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub> -)	CF <sub>3</sub> (H)	Fp. 105°C
II-19	H	CF <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> O)	CH <sub>3</sub> O (CF <sub>3</sub> )	H	Fp. 60°C
II-20	H	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )N-CO- (H)	H ((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )N-CO-)	H	Fp. 125°C
II-21	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-CO- (H)	H (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-CO-)	H	Fp. 140°C
II-22	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-NH- (H)	H (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-NH-)	H	Fp. 202°C
II-23	H	CH <sub>3</sub> O-CO- (H)	H (CH <sub>3</sub> O-CO-)	H	Fp. 157°C
II-24	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CO- (H)	H ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CO-)	H	Fp. 226-227°C
II-25	H	F <sub>2</sub> CH-CF <sub>2</sub> -O- (H)	H (F <sub>2</sub> CH-CF <sub>2</sub> -O-)	H	Fp. 181°C
II-26	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> -NH- (H)	H (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> -NH-)	H	Fp. 70°C

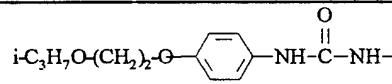
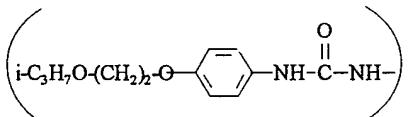
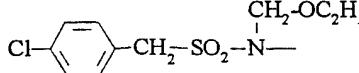
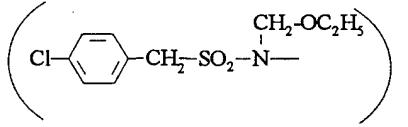
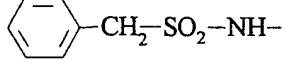
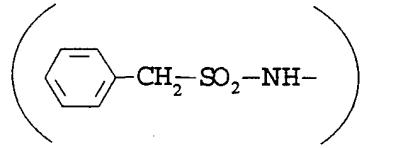
- 64 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	physikalische Eigenschaften	
II-27	H			H	H	Fp. 67°C
II-28	H			H	H	Fp. 79°C
II-29	H			H	H	Fp. 214-215°C
II-30	H			H	H	Fp. 254-255°C

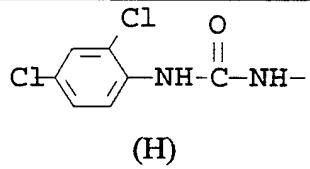
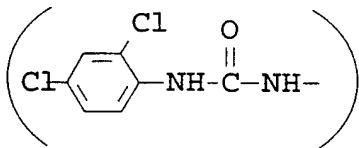
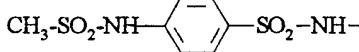
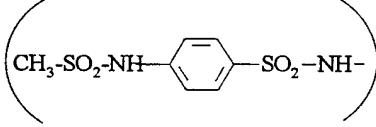
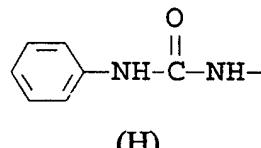
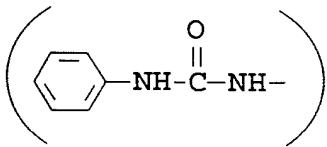
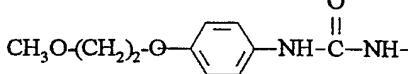
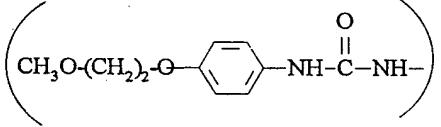
- 65 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	physikalische Eigenschaften	
II-31	H	 (H)		H	H	Fp. 103°C
II-32	H	 (H)		H	H	Fp. 186°C
II-33	H	 (H)		H	H	Fp. 144°C
II-34	H	 (H)		H	H	Fp. 207°C

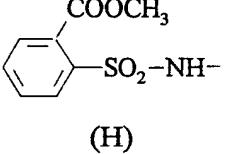
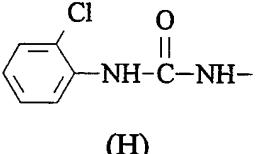
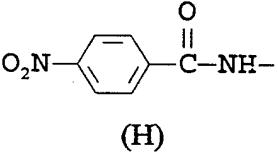
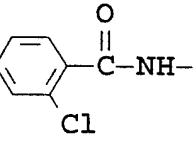
- 66 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	physikalische Eigenschaften
II-35	H			H	H Fp. 201°C
		(H)			
II-36	H			H	H Fp. 80°C
		(H)			
II-37	H	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-		H	H
		(H)		((CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-) <sub>n</sub>	
II-38				H	H Fp. 68°C
		(H)			
II-39	H	CF <sub>3</sub> S		H	H Fp. 174°C
		(H)		(CF <sub>3</sub> S) <sub>n</sub>	
II-40	H	FCICH-CF <sub>2</sub> -O-		H	H Fp. 57°C
		(H)		(FCICH-CF <sub>2</sub> -O-) <sub>n</sub>	

- 67 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	physikalische Eigenschaften	
II-41	H			H	H	Fp. 176°C
II-42	H			H	H	
II-43	H			H	H	Fp. 190°C
II-44	H			H	H	Fp. 208°C

- 68 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	physikalische Eigenschaften
II-45	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-CO- (H)		H	H      Fp. 162°C
II-46	H		((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-CO-) H	H	H      Fp. 70°C
II-47	H			H	H
II-48	H			H	H      Fp. 61°C
II-49	H			H	H      Fp. 76°C

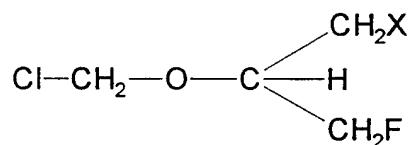
- 69 -

Bsp.-Nr.	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>	physikalische Eigenschaften
II-50	H	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{SO}_2-\text{NH}-$ (H)	H	H	
			$\left( \text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{SO}_2-\text{NH}- \right)$		
II-51	H	COOH (H)	H (COOH)	H	Fp. 250°C
II-52	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-$ (H)	H $((\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-)$	H	Fp. 79°C
II-53	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{O} \\   &    \\ \text{F}_3\text{C}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}- \\   & \\ \text{CH}_3 & \end{array}$ (H)	H $\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{O} \\   &    \\ \text{F}_3\text{C}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}- \\   & \\ \text{CH}_3 & \end{array} \right)$	H	Fp. 39°C
II-54	H	NC-CH <sub>2</sub> - (H)	H (NC-CH <sub>2</sub> -)	H	
II-55	H	NH <sub>2</sub> (H)	H (NH <sub>2</sub> )	H	
II-56	H	HOOC-CH <sub>2</sub> - (H)	H (HOOC-CH <sub>2</sub> -)	H	
II-57	H	F <sub>3</sub> C-SO <sub>2</sub> - (H)	H (F <sub>3</sub> C-SO <sub>2</sub> -)	H	

\*) Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden in Deuterochloroform (CDCl<sub>3</sub>) oder Hexadeutero-Dimethylsulfoxid (DMSO-d<sub>6</sub>) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung als d-Wert in ppm.

- 70 -

Chlor-(2-halogen-1-fluormethyl-ethoxy)-methane der Formel



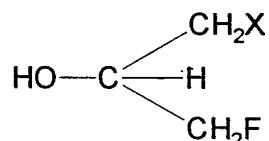
in der

5 X für Fluor oder Chlor steht,

[Im einzelnen handelt es sich dabei um Chlor-(2-fluor-1-fluormethyl-ethoxy)-methan (Formel (I), X = Fluor) und Chlor-(2-chlor-1-fluormethyl-ethoxy)-methan (Formel (I), X = Chlor).]

sind erhältlich durch Umsetzung von halogenierten Isopropanolen der Formel

10

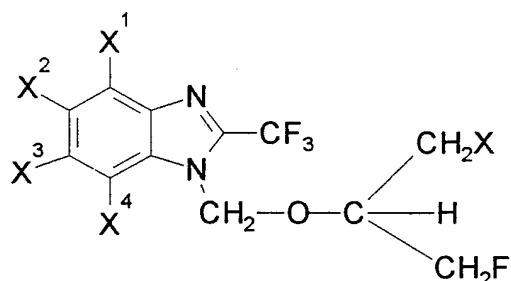


in der

X für Fluor oder Chlor steht,

bei -20 bis +20°C mit Formaldehyd und Chlorwasserstoff.

Sie dienen zur Herstellung von substituierten Benzimidazolen der Formel



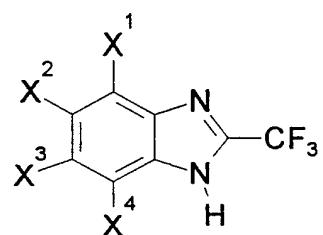
in der

X für Fluor oder Chlor stehen und

- 5     $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  und  $X^4$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Cycloalkyloxycarbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl stehen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  oder  $X^4$  für Halogenalkyl mit Ausnahme des Chlormethylrestes, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogen-alkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, für gegebenenfalls substituiertes ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Cycloalkyloxycarbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxy-carbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl stehen,

- 72 -

aus Benzimidazolen der Formel



- 73 -

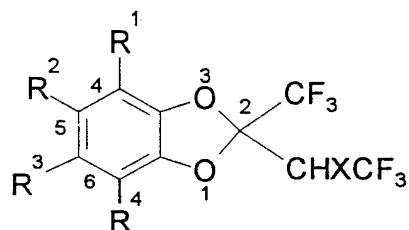
Beispiel

192 g 1,3-Difluor-2-propanol wurden mit 66 g Paraformaldehyd (fein gepulvert) ver-  
setzt. Dann wurde bei -10°C ein kräftiger Chlorwasserstoff-Gasstrom unter Rühren  
eingeleitet, bis eine klare 2-phasige Mischung entstanden war. Anschließend wurde  
5 die organische Phase abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum  
fraktioniert destilliert. Mit einem Siedepunkt von 50 bis 54°C bei 20 mbar wurden  
183 g (60 % der Theorie) Chlor-(2-fluor-1-fluormethyl-ethoxy)-methan erhalten. Die  
charakteristischen Absorptionen in den NMR-Spektren waren wie folgt:

10     $^1\text{H-NMR}$ : 5,6 ppm und 4,55 ppm.  
10     $^{19}\text{F-NMR}$ : -233 ppm.

- 74 -

Fluorierte 1,3-Benzo-dioxole der Formel



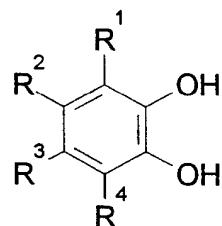
in der

X für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom stehen und

5 R<sup>1</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden voneinander sein können und jeweils Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, COOH, CN, NCO, COO-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, NH-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, bedeuten,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub> stehen,

10 sind erhältlich durch Umsetzung von 1,2-Dihydroxybenzolen

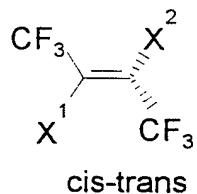


in der

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

15 in Gegenwart einer Base und eines Verdünnungsmittels bei -20 bis +200°C mit einem Hexafluorbuten der Formel

- 75 -

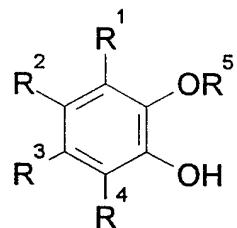


in der

X<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Halogen und

X<sup>2</sup> für Halogen stehen,

5 oder indem man mit einer Schutzgruppe versehene 1,2-Dihydroxybenzole der Formel



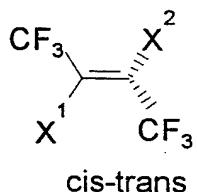
in der

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die oben angegebene Bedeutung haben und

R<sup>5</sup> für eine Schutzgruppe oder

10 R<sup>5</sup> gemeinsam mit R<sup>1</sup> für einen -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Rest stehen,

zunächst mit einem Hexafluorbuten der Formel umsetzt



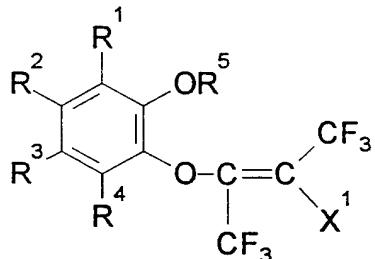
in der

X<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Halogen und

15 X<sup>2</sup> für Halogen stehen,

- 76 -

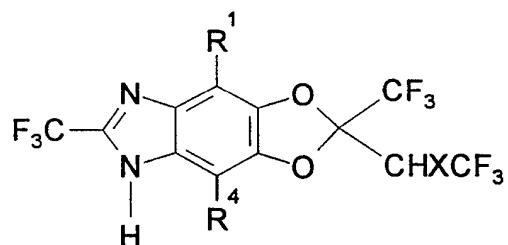
so ein Zwischenprodukt der Formel erhält,



in der

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und X<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

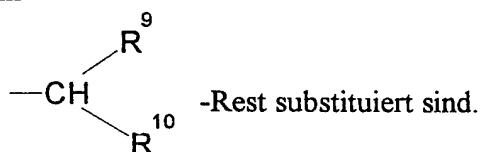
- 5 aus dem Zwischenprodukt der obigen Formel die Schutzgruppe R<sup>5</sup> abspaltet,  
die so erhältliche OH-Verbindung mit einer Base umsetzt und so 1,3-Benzo-dioxole  
der obigen Formel erhält.
- 10 1,3-Benzo-dioxole, die zwei benachbarte Aminogruppen enthalten, können mit  
Trifluoressigsäure in das entsprechende Benzimidazol z.B. der folgenden Formel  
überführt werden



in der

R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> und X die oben angegebene Bedeutung haben.

- Aus diesen kann man durch Alkylierung Benzimidazolderivate erhalten, die im  
15 Stickstoffatom mit einem



BeispieleBeispiel 1a

## 2-(2,2,2-Trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3benzodioxol

11 g Brenzkatechin wurden in 200 ml Dimethylfomamid gelöst und mit 18 g  
5 45 gew.-%iger wäßriger Natronlauge versetzt. Die Mischung wurde bei 75°C tropfenweise mit 20 g 2-Chlor-1,1,1,4,4-hexafluor-2-but en versetzt. Man rührte 30 Minuten bei 75°C nach. Anschließend wurde der Ansatz auf 500 ml Eiswasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Produkt wurde schließlich  
10 im Hochvakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 15 g (= 56 %), der Siedepunkt 60°C bei 10 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen:  
 $^{19}\text{F-NMR}$ : -59,0 und -84,6 ppm.  $^1\text{H-NMR}$ : 3,02 ppm.

Beispiel 2a

## 2-(1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

15 110 g Brenzkatechin wurden in 1 500 ml Acetonitril gelöst und mit 200 g Triethylamin versetzt. Die Mischung wurde bei 75°C tropfenweise mit 235 g 2,3-Dichlor-1,1,1,4,4-hexafluor-2-but en versetzt. Man rührte 2 Stunden bei 75°C nach. Anschließend wurden 1 200 ml des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 1 500 ml Wasser aufgenommen. Das Produkt wurde mit Diethylether  
20 extrahiert, die organische Phase 2 mal mit 10 gew.-%iger wäßriger Natronlauge und 1 mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde eingeengt und im Vakuum fraktioniert destilliert. Die Ausbeute betrug 258 g (= 84 % der Theorie). Der Siedepunkt lag bei 63°C bei 12 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen:  $^{19}\text{F-NMR}$ : -66,8 und -79,7 ppm.  $^1\text{H-NMR}$ :  
25 4,71 ppm.

Beispiele 3a

## 2-(1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-butenoxy)-methoxybenzol

260 g 2-Methoxyphenol wurden in 1 l Dimethylformamid(technische Qualität) gelöst und mit 220 g 45-%iger Natronlauge versetzt. Dann wurden bei 22°C unter Rühren 5 400 g 2-Chlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-butene zugetropft. Man rührte 2 Stunden bei 22°C nach. Dann versetzte man mit 1,5 l Eiswasser und extrahierte mit Methylenchlorid.

Die vereinigten organischen Phasen wurden 2 mal mit 10-%iger Natronlauge und 1 mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und destilliert. 10 Die Ausbeute betrug 329 g (58 % der Theorie), der Siedepunkt 68-70°C bei 12 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen: <sup>19</sup>F-NMR: -57,6 und -67,9 ppm. <sup>1</sup>H-NMR: 5,92 ppm.

Beispiel 4a

## 2-(1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-butenoxy)-phenol

15 286,1 g 2-(1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-butenoxy)-methoxybenzol aus Beispiel 3a wurden in einer Mischung aus 500 ml Eisessig und 500 ml 48-%iger Bromwasserstoffsäure gelöst und mit 5 g Triethylbenzylammoniumchlorid versetzt. Die Mischung wurde bei 150°C Badtemperatur gerührt bis gemäß gaschromatografischer Kontrolle ein vollständiger Umsatz erreicht war. Dann ließ man abkühlen und versetzte mit 2 kg 20 Eiswasser. Die wässrige Phase wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gründlich extrahiert. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 200 g (50 % der Theorie), der Siedepunkt 80°C bei 16 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen: <sup>19</sup>F-NMR: -59,6 und -69,6 ppm. <sup>1</sup>H-NMR: 6,1 ppm.

Beispiel 5a

## 2-(2,2,2-Trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

200 g 2-(1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-butenoxy)-phenol aus Beispiel 4a wurden in 400 ml Acetonitril gelöst und mit 5 g Triethylamin versetzt. Die Mischung wurde 4 h bei 5 70°C gerührt. Dann wurde im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 162 g (81 % der Theorie), der Siedepunkt 60°C bei 10 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen:  $^{19}\text{F-NMR}$ : -59,0 und -84,6 ppm.  $^1\text{H-NMR}$ : 3,02 ppm.

Beispiel 6a

## 10 2-(2-Chlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-butenoxy)-1-benzyloxybenzol

20 g 2-Benzylxyphenol wurden in 100 ml Dimethylformamid gelöst und mit 9 g 45 %iger Natronlauge versetzt. Dann wurde bei Raumtemperatur 23 g 2,3-Dichlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-buten zugetropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. auf Wasser gegeben und mit tert.-15 Butylmethylether extrahiert. Nach Trocknen mit  $\text{MgSO}_4$  wurde das Lösungsmittel abgezogen. Die Ausbeute betrug 29 g (74 % der Theorie). Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen:  $^{19}\text{F-NMR}$ : -59,5; -60,5; -61,7 und -62,8 ppm.

Beispiel 7a

## 20 2-(2-Chlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-butenoxy)-phenol

24,4 g 2-(2-Chlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-butenoxy)-1-benzyloxybenzol aus Beispiel 6a wurden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur 4 Stunden mit 3 bar Wasserstoff in Gegenwart von 2 g Pd/C (10 %ig) behandelt. Anschließend wurde filtriert, eingeengt und im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 13,2 g 25 (69 % der Theorie), der Siedepunkt 56°C bei 0,15 mbar.

Beispiel 8a

## 2-(1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

11,7 g 2-(2-Chlor-1,1,1,4,4-hexafluor-2-butenoxy)-phenol aus Beispiel 7a wurden in 40 ml tert.-Butylmethylether gelöst und mit 40 ml 1n-Natronlauge versetzt. Nach 5 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die organische Phase abgetrennt, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und destilliert. Die Ausbeute betrug 10 g (88 % der Theorie), der Siedepunkt 63°C bei 12 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen: <sup>19</sup>F-NMR: -66,8 und -79,7 ppm. <sup>1</sup>H-NMR: 4,71 ppm.

Beispiel 9a

10 2,2-Dimethyl-4-(1,1,1,4,4-hexafluor-2-butenoxy)-1,3-benzodioxol (Formel V, R<sup>5</sup> gemeinsam mit R<sup>1</sup> = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Rest)

46 g 2,2-Dimethyl-4-hydroxy-1,3-benzodioxol (Formel IV, R<sup>5</sup> gemeinsam mit R<sup>3</sup> = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Rest) wurden in 200 ml N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 31 g 40 gew.-%iger wäßriger Natronlauge versetzt. Dann wurde unter Rühren bei 15 Raumtemperatur 54,8 g 2-Chlor-1,1,1,4,4-hexafluor-2-butene tropfenweise hinzugefügt. Nach 1 Stunde Nachröhren wurde der Ansatz auf Wasser gegossen und mit tert.-Butylmethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit 10 gew.-%iger wäßriger Natronlauge gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer die leicht flüchtigen Anteile entfernt. Es hinterblieben 73,8 g (= 20 80 % der Theorie) eines gemäß Gaschromatographie 95 % reinen Produktes. Die charakteristischen Absorptionen in den NMR-Spektren waren: <sup>19</sup>F-NMR: -58,1 und -68,5 ppm. <sup>1</sup>H-NMR: 6,73, 6,55, 6,03 und 1,70 ppm.

Beispiel 10a

## 1,2-Dihydroxy-3-(1,1,1,4,4-hexafluor-2-butenoxy)-benzol

25 65 g des Produktes aus Beispiel 9a wurden mit 200 ml konzentrierter wäßriger Salzsäure 4 Stunden lang unter Rühren zum Sieden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der Ansatz mit 300 ml Wasser verdünnt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde aus der organischen

Phase das Lösungsmittel abgezogen und 54 g eines zu 90 % reinen Produktes erhalten. Die Umkristallisation aus Cyclohexan ergab farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 105°C. Die charakteristischen Absorptionen in den NMR-Spektren waren wie folgt:  $^{19}\text{F-NMR}$  -57,7 und -67,7 ppm.  $^1\text{H-NMR}$ : 6,77, 6,50, 6,21 und 5 5,42 ppm.

Beispiel 11a

2-(2,2,2-Trifluorethyl)-2-(trifluormethyl)-4-hydroxy-1,3-benzodioxol (Formel (I), R<sup>1</sup> = OH, X = H, A = CH, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> = H).

43,5 g des Produktes aus Beispiel 10a wurden in 300 ml Acetonitril gelöst und bei 10 Raumtemperatur mit 1,5 g Triethylamin versetzt. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 17 g (= 39 % der Theorie), der Siedepunkt 85°C bei 0,15 mbar, der Schmelzpunkt 65°C. Die charakteristischen Absorptionen in den NMR-Spektren waren wie folgt:  $^{19}\text{F-NMR}$ : -59,0 und -84,5 ppm.  $^1\text{H-NMR}$ : 6,80, 15 6,55, 6,2 und 3,01 ppm.

Beispiel 12a

2,2-Dimethyl-4-(3-chlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-butoxy)-1,3-benzodioxol (Formel (V), R<sup>1</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-, X<sup>1</sup> = Cl, R<sup>2</sup> + R<sup>3</sup> = H, A = CH).

33,2 g 2,2-Dimethyl-4-hydroxy-1,3-benzodioxol wurden analog Beispiel 9a mit 47 g 20 2,3-Dichlor-1,1,1,4,4,4-hexafluor-2-butene umgesetzt. Das erhaltene Produkt wurde im Vakuum destilliert und ein 1:1 molares Gemisch aus cis/trans-Isomeren erhalten. Die Ausbeute betrug 51 g (= 70 % der Theorie), der Siedepunkt 70°C bei 0,15 mbar. Die charakteristischen Absorptionen in den NMR-Spektren waren wie folgt:  $^{19}\text{F-NMR}$ : -60,0, -61,6, -62,2 und 63,4 ppm.  $^1\text{H-NMR}$ : 6,79, 6,65 bis 6,48 und 1,7 ppm.

Beispiel 13a

1,2-Dihydroxy-3-(3-chlor-1,1,1,4,4-hexafluor-2-butenoxy)-benzol (Formel (V), R<sup>1</sup> = OH, R<sup>2</sup> + R<sup>3</sup> = H, A = CH, R<sup>5</sup> = H, X<sup>1</sup> = Cl)

18 g des Produktes aus Beispiel 12a wurden analog Beispiel 10a mit 50 ml 5 konzentrierter Salzsäure umgesetzt. Es wurden 15,7 g eines zu 97 % reinen Produktes erhalten. Das Produkt war ein 1:1 molares Gemisch der cis/trans-Isomere. Die charakteristischen Absorptionen in den NMR-Spektren waren wie folgt: <sup>19</sup>F-NMR: -60,2, -61,3, -62,2 und -63,3 ppm. <sup>1</sup>H-NMR: 6,80, 6,45 und 6,25 ppm.

Beispiel 14a

10 2-(1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-4-hydroxy-1,3-benzodioxol

15 g des Produktes aus Beispiel 13a wurden in 50 ml Acetonitril gelöst und mit 1 ml Triethylamin versetzt. Nach 15 minütigem Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Zur Reinigung wurde das Produkt mit Diethylether aufgenommen und über Siliciumdioxid filtriert. Nach dem Abziehen des 15 Diethylethers verblieben 10,5 g des Produktes (= 70 % der Theorie). Der Schmelzpunkt betrug 139 bis 141°C. Die charakteristischen Absorptionen in den NMR-Spektren waren wie folgt: <sup>19</sup>F-NMR: -66,6 und -79,3 ppm. <sup>1</sup>H-NMR: 8,4, 6,76, 6,60, 6,50 und 4,70 ppm.

Beispiel 15a

20 5-Nitro-2-(2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

Eine Lösung von 54,4 g 2-(2,2,2-Trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol in 75 ml Methylenchlorid wurde bei 10°C zu einer Mischung aus 40 ml 65 gew.-%iger Salpetersäure und 40 ml konzentrierter Schwefelsäure getropft. Der Ansatz wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt, dann auf Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Es hinterblieben 95 g des Produktes (= 86 % der Theorie) mit einem Schmelzpunkt von 87 bis 88°C.

Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristischen Absorptionen:  $^{19}\text{F}$ -NMR: -59,0 und -69,4 ppm.  $^1\text{H}$ -NMR: 3,10 ppm.

Beispiel 16a

5-Nitro-2-(1-chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

5 613 g 2-(1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol aus Beispiel 2a wurden in 1,2 l Methylenechlorid gelöst und bei 0 bis 10°C zu einer Mischung aus 400 ml 65 %iger Salpetersäure und 400 ml konz. Schwefelsäure getropft. Man rührte 2 Stunden bei Raumtemperatur nach. Dann wurde vorsichtig auf 2 l Eiwasser gegeben und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen 10 wurden 2 mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Die Ausbeute betrug 652 g (93 % der Theorie). Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen:  $^{19}\text{F}$ -NMR: -66,4 und -79,2 ppm.  $^1\text{H}$ -NMR: 4,81 ppm.

Beispiel 17a

5,6-Dinitro-2-(2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

15 317 g des Produktes aus Beispiel 15a wurden vorgelegt und dazu unter Rühren eine Mischung aus 250 ml 100 gew.-%iger Salpetersäure und 350 ml konzentrierter Schwefelsäure zugetropft. Die Mischung wurde 2 Stunden bei 55°C gerührt. Dann ließ man den Ansatz abkühlen und goß ihn auf Eiwasser. Das Produkt wurde mit Methylenchlorid extrahiert, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, 20 getrocknet und am Rotationsverdampfer von leicht flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Ausbeute betrug 339 g (= 94 % der Theorie), der Schmelzpunkt 101 bis 103°C.

Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristischen Absorptionen:  $^{19}\text{F}$ -NMR: -60,9 und -86,5 ppm.  $^1\text{H}$ -NMR: 3,18 ppm.

Beispiel 18a

5,6-Dinitro-2-(1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

352 g 5-Nitro-2-(1-chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol aus Beispiel 16a wurden vorgelegt und mit einer Mischung aus 250 ml 100 gew.-%iger Salpetersäure und 350 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Mischung wurde 5 2 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen goß man auf Eisswasser und extrahierte mit Methylenchlorid. Nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Trocknen wurde einrotiert. Die Ausbeute betrug 392 g (91 % der Theorie), der Schmelzpunkt 125°C. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische 10 Absorptionen:  $^{19}\text{F-NMR}$ : -68,5 und -81,0 ppm.  $^1\text{H-NMR}$ : 4,86 ppm.

Beispiel 19a

5-Amino-2-(2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

57,4 g des Produktes aus Beispiel 15a wurden in 400 ml Tetrahydrofuran gelöst und in Gegenwart von 4 g Katalysator (Palladium auf Kohle, 10gew.-%ig) 5 Stunden bei 15 30°C bei 50 bar mit Wasserstoff hydriert. Danach wurde abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und im Hochvakuum destilliert. Es wurden 37 g Produkt (= 63 % der Theorie) mit einem Siedepunkt von 83°C bei 0,07 mbar erhalten.  $^{19}\text{F-NMR}$ : -59,0 und -84,6 ppm.  $^1\text{H-NMR}$ : 2,98 ppm.

Beispiel 20a

20 5-Amino-2-(1-chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

72 g 5-Nitro-2-(1-chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol aus Beispiel 16a wurden in 500 ml Tetrahydrofuran gelöst und an 5 g Palladium auf Kohle (5 %ig) 5 Stunden bei Raumtemperatur mit 15 bis 20 bar Wasserstoff hydriert. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die 25 Ausbeute betrug 60 g (93 % der Theorie), der Siedepunkt 80 bis 82°C bei 0,1 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorptionen:  $^{19}\text{F-NMR}$ : -66,5 und -79,4 ppm.  $^1\text{H-NMR}$ : 4,68 ppm.

Beispiel 21a

5,6-Diamino-2-(2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

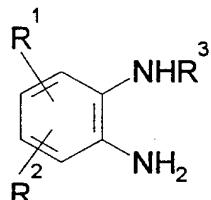
339 g des Produktes aus Beispiel 17a wurden in 2 000 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 20 g Katalysator (Palladium auf Kohle, 5 gew.-%ig) versetzt. Bei 25 bis 30 bar wurde 13 Stunden lang bei Raumtemperatur mit Wasserstoff hydriert. Anschließend wurde der Ansatz abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es blieb ein Feststoff zurück. Die Ausbeute betrug 274 g (= 96 % der Theorie).  $^{19}\text{F-NMR}$ : -61,2 und -86,6 ppm.  $^1\text{H-NMR}$ : 3,02 ppm.

Beispiel 22a

10 2-(2,2,2-Trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol

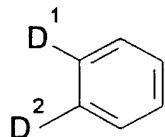
306,5 g 2-(1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl)-2-trifluormethyl-1,3-benzodioxol aus Beispiel 2a wurden in 500 ml THF gelöst und mit 101 g Triethylamin und 30 g Palladium auf Kohle (5 gew.-%ig) versetzt. Dann wurde 48 h bei 110°C mit 100 bar Wasserstoff hydriert. Anschließend wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeute betrug 126 g (46 % der Theorie), der Siedepunkt 60°C bei 10 mbar. Die NMR-Spektren zeigten folgende charakteristische Absorption:  $^{19}\text{F-NMR}$ : -59,0 und -84,6 ppm.  $^1\text{H-NMR}$ : 3,02 ppm.

Fluoralkyl(en)gruppen enthaltende o-Phenyldiamine der Formel



in der

- 5      R<sup>1</sup> für CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, SCF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, das geradkettig oder verzweigt und durch Fluor ganz oder teilweise substituiert sein kann, N(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, einen Phenyl- oder Phenoxyrest mit CF<sub>3</sub> oder CN in 4-Position und gegebenenfalls weiteren Substituenten, 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropoxy, 1,1,2-Trifluor-2-chlor-ethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 1,1,2-Trifluor-2-chlor-ethylthio oder 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropylthio, unabhängig davon
- 10     R<sup>2</sup> für F, Cl, Br, CN, CH<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, das geradkettig oder verzweigt und durch Fluor ganz oder teilweise substituiert sein kann, COO-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropoxy oder 1,1,2-Trifluor-2-chlor-ethoxy und
- 15     R<sup>3</sup> für Wasserstoff, COCH<sub>3</sub> oder COCF<sub>3</sub> stehen, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam für einen -O-CFCl-CFCl-O-Rest stehen können, mit Ausnahme der in der EP-A 251 013 und der EP-A 487 286 beschriebenen Verbindungen sind erhältlich, indem man ein Benzolderivat der Formel



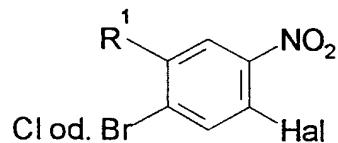
20    in der

D<sup>1</sup> für CF<sub>3</sub>O, CF<sub>3</sub>S, CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O, CHFCI-CF<sub>2</sub>O, CF<sub>3</sub>CHFCF<sub>2</sub>O, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O,  
CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>S oder CF<sub>3</sub>CHFCF<sub>2</sub>O und  
D<sup>2</sup> für CF<sub>3</sub>O, CF<sub>3</sub>S, CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O, CHFCI-CF<sub>2</sub>O, CF<sub>3</sub>CHF-CF<sub>2</sub>O, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O,  
CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>S, CF<sub>3</sub>CHFCF<sub>2</sub>O, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl  
oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy

steht

dinitriert, die Nitrogruppen anschließend reduziert und so Verbindungen erhält, bei denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in 4- und 5-Stellung zu den Aminogruppen stehen und die Bedeutung von D<sup>1</sup> und D<sup>2</sup> haben.

10 Sollen Verbindungen hergestellt werden, bei denen R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und in 4-Stellung zu den Aminogruppen steht und R<sup>2</sup> für Cl oder Br in 5-Stellung zu den Aminogruppen steht, so kann man z.B. ein Nitrobenzolderivat der Formel



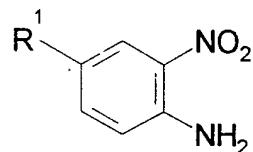
15 in der

R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht,

mit Ammoniak umsetzen, so die Hal-Gruppe gegen eine Aminogruppe austauschen und das so erhaltene Nitranilin reduzieren.

20 Sollen Verbindungen hergestellt werden, bei denen R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und in 4-Stellung zu den Aminogruppen steht, R<sup>2</sup> für Chlor oder Brom in 6-Stellung zu den Aminogruppen steht und R<sup>3</sup> Wasserstoff bedeutet, so kann man z.B. ein Nitranilin der Formel

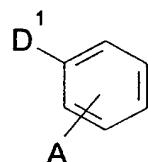


in der

$\text{R}^1$  die oben angegebene Bedeutung hat.

mit einem Chlorierungs- oder Bromierungsmittel umsetzen, so ein Chlor- oder  
5 Bromatom in die meta-Stellung zur Nitrogruppe einführen und anschließend die  
Nitrogruppe reduzieren.

Sollen Verbindungen hergestellt werden, bei denen  $\text{R}^1$  eine Donorgruppe in 4-Stel-  
lung zu den beiden Aminogruppen,  $\text{R}^2$  eine Akzeptorgruppe, z.B.  $\text{COO-C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ,  
CN,  $\text{CF}_3$  oder  $\text{SO}_2\text{-C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$  darstellt und  $\text{R}^3$  ungleich Wasserstoff ist, so kann  
10 man z.B. ein Benzolderivat der Formel



in der

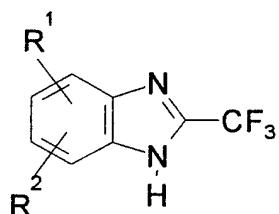
$\text{D}^1$  die oben angegebene Bedeutung hat und

A für  $\text{CF}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{-C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ , das geradkettig oder verzweigt und durch Fluor  
15 ganz oder teilweise substituiert sein kann,  $\text{COO-C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$  oder CN steht,

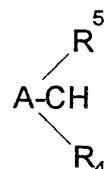
mononitrieren (Eintritt der  $\text{NO}_2$ -Gruppe in para-Position zu  $\text{D}^1$ ), die  $\text{NO}_2$ -Gruppe zur  
NH<sub>2</sub>-Gruppe reduzieren, die NH<sub>2</sub>-Gruppe z.B. mit Essigsäure oder Trifluoressig-  
säure acylieren, nochmals mononitrieren (Eintritt dieser  $\text{NO}_2$ -Gruppe in ortho-Posi-  
tion zur NHCOR-Gruppen mit R = z.B. CH<sub>3</sub> oder CF<sub>3</sub>), diese  $\text{NO}_2$ -Gruppe zur  
20 NH<sub>2</sub>-Gruppe reduzieren und gegebenenfalls, wenn man eine Verbindung der obigen  
Formel mit  $\text{R}^3$  = Wasserstoff herstellen will, die Acylgruppe durch Verseifung ab-  
spalten.

- 89 -

Die Fluoralkyl(en)gruppen enthaltenden o-Phenyldiamine, in denen R<sup>3</sup> Wasserstoff bedeutet, können zunächst mit Trifluoressigsäure zu 2-Trifluormethylbenzimidazolen der Formel



5 umgesetzt und dann weiter mit Verbindungen der Formel



umgesetzt werden, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> den obigen Bedeutungsumfang annehmen,

- R<sup>4</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
- R<sup>5</sup> für Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Amino, Aminocarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Dialkoxyphosphonyl, (Hetero)Aryl, (Hetero)Arylcarbonyl, (Hetero)Aryloxycarbonyl, (Hetero)Arylcarbonyloxy oder (Hetero)Arylaminocarbonylaminocarbonyloxy steht und
- A eine geeignete Abgangsgruppe bedeutet.

15 Abgangsgruppen sind dem Fachmann bekannt und sind beispielsweise Halogen, Alkyl(Alkoxy, Aryl)sulfonyloxy, Hydroxy oder Alkoxy.

BeispieleBeispiele 1b bis 6b (Dinitrierung und Reduktion)Beispiel 1b

Zu 500 g einer Mischsäure enthaltend 33 Gew.-% HNO<sub>3</sub> und 67 Gew.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden 320 g 1,2-Bis-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)-benzol getropft. Nach einer Stunde bei 40°C wurden 250 ml 20 gew.-%iges Oleum zugetropft. Anschließend wurde auf 80°C erhitzt und 15 Stunden lang nachgerührt. Dann wurden weitere 120 ml 20 gew.-%iges Oleum und 250 g der oben angegebenen Mischsäure zugetropft. Nach 6 Stunden bei 80 bis 82°C wurde abgekühlt und auf Eis gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Nach azeotroper Trocknung mit 1,2-Dichlorethan wurden 350 g 96 Gew.-% reines 1,2-Dinitro-4,5-bis-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)-benzol erhalten (Öl, <sup>n</sup>D<sup>20</sup>: 1,4832, GC 99,1 %)

350 g dieser Dinitroverbindung wurden zu einem Gemisch aus 1,5 l Ethanol, 50 ml Wasser, 30 ml konzentrierter wäßriger Salzsäure und 470 g Eisenspänen getropft und insgesamt 15 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt. Danach wurde die erkalte Lösung abfiltriert, eingeengt und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Es wurden 216 g 1,2-Diamino-4,5-bis-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)-benzol mit einem Schmelzpunkt von 58 bis 60°C erhalten.

Beispiel 2b

Analog Beispiel 1 wurde aus 1,2-Bis-(1,1,2,3,3,3-hexafluorpropoxy)-benzol die entsprechende 4,5-Dinitroverbindung (Öl, <sup>n</sup>D<sup>20</sup>: 1,4852) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Öl, 87 Gew.-% rein) hergestellt.

Beispiel 3b

Analog Beispiel 1 wurde aus 1-(1,1,2-Trifluor-2-chlorethoxy)-2-chlorbenzol die entsprechende 4,5-Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 56 bis 57°C) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Schmelzpunkt 67 bis 68°C) hergestellt.

Beispiel 4b

Analog Beispiel 1 wurde aus 1-Trifluormethoxy-2-brombenzol die entsprechende 4,5-Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 73 bis 75°C) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Öl, 98 Gew.-% rein,  $n_{D}^{20}$  1,5485) hergestellt.

5 Beispiel 5b

Analog Beispiel 1 wurde aus 1-Trifluormethoxy-2-chlorbenzol die entsprechende 4,5-Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 55 bis 56°C) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Schmelzpunkt 56 - 57°C) hergestellt.

Beispiel 6b

10 Aus 1-(1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropoxy)-2-chlor-benzol wurde die entsprechende 4,5-Dinitroverbindung (Öl) und die entsprechende 4,5-Diaminoverbindung (Öl) hergestellt.

Beispiele 7b bis 12b

## Verdrückung mit Ammoniak und Reduktion

15 Beispiel 7b

In einem Autoklaven wurden 260 g 3-Nitro-2,5-dichlorbenzotrifluorid, 130 ml Wasser und 10 g Tetraethylammoniumchlorid vorgelegt und 120 ml flüssiges Ammoniak aufgedrückt. Anschließend wurde auf 130°C erhitzt und für 10 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz abfiltriert, der abgetrennte Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es fielen 194 g 2-Amino-3-nitro-5-chlor-benzotrifluorid mit einem Schmelzpunkt von 67°C an.

134 g des wie oben beschrieben erhaltenen Nitranilins wurden in 800 ml Ethanol gelöst, dann 20 ml Wasser, 10 ml konzentrierte wäßrige Salzsäure und 160 g Eisenspäne zugegeben. Die Mischung wurde für 15 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt, dann abgekühlt, abgesaugt, der Filterrückstand mit Dichlormethan gewaschen und anschließend die organischen Phasen unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel

befreit. Es fielen 171 g 5-Chlor-3-trifluormethyl-1,2-diaminobenzol mit einem Schmelzpunkt von 53°C an.

Beispiel 8b

Analog Beispiel 7 wurde aus 3-Nitro-4,6-dichlor-difluorchlormethoxybenzol zunächst 5 3-Nitro-4-amino-6-chlor-difluorchlormethoxybenzol (Schmelzpunkt 73°C) und daraus 3,4-Diamino-6-chlor-difluorchlormethoxybenzol (Öl) erhalten.

Beispiel 9b

Analog Beispiel 7 wurde aus 3-Brom- 5- nitro- 6-chlorbenzotrifluorid zunächst 10 3-Brom-5-nitro-6-amino-benzotrifluorid (Schmelzpunkt 80 bis 82°C) und daraus 3-Brom-5,6-diamino-benzotrifluorid (Schmelzpunkt 52bis 54°C) hergestellt.

Beispiel 10b

Analog Beispiel 7 wurde aus 3-Cyano-4-chlor-5-nitro-benzotrifluorid zunächst 3-Cyan-4-amino-5-nitro-benzotrifluorid (Schmelzpunkt 99 bis 100°C) und daraus 3-Cyano-4,5-diamino-benzotrifluorid hergestellt.

15 Beispiel 11b

Analog Beispiel 7 wurde aus 3,6-Dichlor-5-nitro-benzotrifluorid zunächst 3-Chlor-5-nitro-6-amino-benzotrifluorid (Schmelzpunkt 53 bis 54°C) und daraus 3-Chlor-5,6-diamino-benzotrifluorid hergestellt.

Beispiel 12b

20 Aus 2-Brom-4-fluor-5-nitro-(1,1,2-trifluor-2-chlor)-ethoxybenzol wurde zunächst 2-Brom-4-amino-5-nitro-(1,1,2-trifluor-2-chlor-ethoxy)-benzol (Schmelzpunkt 90°C) und daraus 2-Brom-4,5-diamino-(1,1,2-trifluor-2-chlor)-ethoxybenzol hergestellt.

Beispiel 13

(Halogenierung eines Nitranilins und Reduktion)

24 g fein gepulvertes 2-Nitro-4-trifluormethylmercaptoanilin wurden in 50 ml Tri-fluoresigsäure gelöst und bei 20°C 18 g Brom zudosiert. Dann wurde für 3 Stunden bei

5 20°C und für weitere 30 Minuten bei 40°C nachgerührt. Die Mischung auf Wasser gegeben und das Produkt in Dichlormethan aufgenommen. Es fielen nach Entfernung des Lösungsmittels 31 g 6-Brom-2-nitro-4-trifluormethyl-mercapto-anilin an.

155 g des so hergestellten Nitranilins wurden in 700 ml Ethanol mit 15 ml Wasser, 10 ml konzentrierter wäßriger Salzsäure und 70 g Eisenspänen für 15 Stunden zum

10 Sieden am Rückfluß erhitzt, dann das Gemisch abfiltriert, das Filtrat unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit und das feste Rohprodukt aus Cyclohexan umkristallisiert. Es wurden 112 g 6-Brom-4-trifluormethyl-mercapto-1,2-diaminobenzol mit einem Schmelzpunkt von 60 bis 61°C erhalten.

Beispiel 14b

15 Analog Beispiel 13 wurden 27 g 2-Nitro-4-trifluormethyl-sulfonylanilin in 100 ml Essigsäure mit 18 g Brom bromiert.

Nach Aufarbeitung fielen 32 g 2-Nitro-6-brom-4-trifluor-methylsulfonyl-anilin an. Schmelzpunkt 147°C.

32 g des so hergestellten Nitramins wurde mit Eisenspänen in Alkohol und wäßriger

20 Chlorwasserstoffsäure reduziert. Es fielen 24 g 3-Brom-5-trifluormethylsulfonyl-phenylen-1,2-diamin an, Schmelzpunkt 155 - 157°C.

Beispiel 15b

Analog Beispiel 14 wurden 27 g 2-Nitro-4-trifluormethylsulfonyl-anilin in 100 ml Essigsäure mit 10 g Chlor chloriert. Es fielen 29 g 2-Nitro-4-trifluormethylsulfonyl-6-

25 chlor-anilin an, Schmelzpunkt: 138 - 139°C.

Durch Reduktion wurden 13 g 3-Chlor-5-trifluormethylsulfonyl-1,2-phenyldiamin (Schmelzpunkt: 143 - 145°C) erhalten.

Beispiel 16 bis 20

(Nitrierung und Reduktion in 2 Stufen)

Beispiel 16

263 g 4-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl)-phenoxy-acetanilid wurden in 1 100 ml Di-  
5 chlormethan gelöst und bei 10°C vorgelegt. Dann wurden bei dieser Temperatur 88 g  
98 Gew.-%ige Salpetersäure zugetropft. Es wurde 1 Stunde bei 10°C und 2 weitere  
Stunden bei 30°C nachgerührt. Nach der Zugabe von 300 ml Wasser wurden die  
Phasen getrennt und die organische Phase unter reduziertem Druck vom  
Dichlormethan befreit. Es verblieben 253 g 2-Nitro-4-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-  
10 phenoxy)-acetanilid mit einem Schmelzpunkt von 138 - 140°C.

91 g des so hergestellten Acetanilids wurden in 800 ml Dioxan gelöst, 10 g Raney-  
Nickel zugegeben und bei 25 bis 45°C in einer Hydrierapparatur mit maximal 50 bar  
Wasserstoffdruck hydriert. Nach Entspannen und Filtration wurde das Dioxan bei  
leichtem Vakuum abdestilliert. Es verblieben 65 g 2-Amino-4-(2,6-dichlor-4-trifluor-  
15 methyl-phenoxy)-acetanilid mit einem Schmelzpunkt von 222 - 223°C.

Beispiel 17

Analog zu Beispiel 16 wurde aus 3-Trifluormethyl-4-methoxy-acetanilid zunächst 3-  
Trifluormethyl-4-methoxy-6-nitro-acetanilid (Schmelzpunkt 143 - 144°C) und daraus  
3-Trifluormethyl-4-methoxy-6-amino-acetanilid (Schmelzpunkt 164 - 165°C) herge-  
20 stellt.

Beispiel 18

Analog Beispiel 16 wurde aus 3-Trifluormethyl-4-fluor-trifluormethylacetanilid zu-  
nächst 3-Trifluormethyl-4-fluor-6-nitro-trifluormethylacetanilid (Schmelzpunkt 78°C)  
und daraus 3-Trifluormethyl-4-fluor-6-amino-trifluormethylacetanilid (Schmelzpunkt  
25 92 - 93°C) hergestellt.

Beispiel 19

Analog Beispiel 16 wurde aus 3-Trifluormethyl-4-brom-trifluormethylacetanilid zunächst 3-Trifluormethyl-4-brom-6-nitro-trifluormethylacetanilid (Schmelzpunkt 110 bis 112°C) und daraus 3-Trifluormethyl-4-brom-6-amino-trifluormethylacetanilid 5 (Schmelzpunkt 63 - 65°C) hergestellt.

Beispiel 20

Analog Beispiel 16 wurde aus 3-Trifluormethylthio-4-chlor-trifluormethylacetanilid zunächst 3-Trifluormethylthio-4-chlor-6-nitro-trifluormethylacetanilid (Schmelzpunkt 99 - 100°C) und daraus 3-Trifluormethylthio-4-chlor-6-amino-trifluormethylacetanilid 10 (Schmelzpunkt 88 - 90°C) hergestellt.

Beispiel 21

0,2 mol 3-Brom-5-trifluormethyl-phenylen-diamin wurden mit 150 ml Trifluoressigsäure für 3 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde überschüssige Trifluoressigsäure abdestilliert und der Rückstand zwischen 100 ml Wasser 15 und 300 ml Essigester verteilt. Die organische Phase wurde abgetrennt, nacheinander mit jeweils 100 ml wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 1:1) gereinigt.  
20 Man erhielt 4-Brom-6-trifluormethyl-2-trifluormethyl-1H-benzimidazol vom Schmelzpunkt 149 - 151°C.

Beispiel 22

0,03 mol 4-Brom-6-trifluormethyl-2-trifluormethyl-1H-benzimidazol und 0,06 mol pulverisiertes Kaliumcarbonat wurden in 70 ml Essigester für 15 Minuten auf 25 Rückflußtemperatur erhitzt, anschließend mit 3,9 g (0,04 mol) Chlormethylmethylthioether in 20 ml Essigester versetzt und unter Rühren für weitere 4 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die abgekühlte Reaktionsmischung zweimal mit jeweils 40 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat

- 96 -

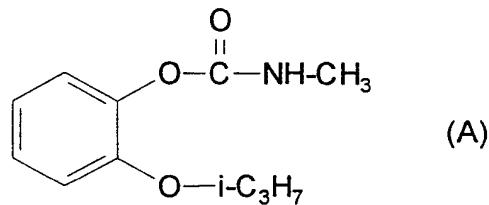
getrocknet, im Vakuum eingeengt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt.

Man erhielt 1-Methylthiomethyl-4-brom-6-trifluormethyl-2-trifluormethyl-benzimidazol vom Schmelzpunkt 56 - 60°C.

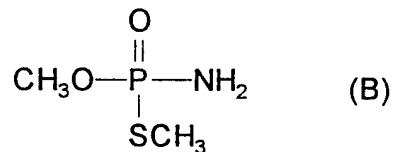
- 97 -

**Anwendungsbeispiele:**

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurden die nachstehend aufgeführten Verbindungen als Vergleichssubstanzen eingesetzt:



5 N-Methyl-O-(2-isopropoxypyphenyl)-carbamat (vergl. z.B. DE 11 08 202)



O,S-Dimethyl-thiolo-phosphorsäureamid (vergl. z.B. DE 12 10 835 )

Beispiel A:**Phaedon Larven-Test:**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in Prozent bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 13, 14, 16, 18, 20, 22, 28, 29, 30, 56, 76, 80, 84, 85, 86, 89, 103 und 109.

- 99 -

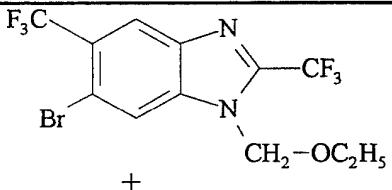
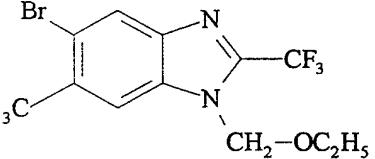
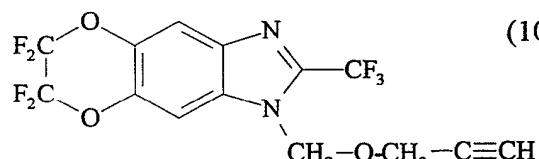
Tabelle A:**Phaedon Larven-Test**

<b>Wirkstoffe</b>		<b>Wirkstoffkon- zentration in %</b>	<b>Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen</b>
	(A)	0,1	100
		0,01	70
		0,001	0
	(bekannt)		
	(85)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	100
	(86)		
		0,1	100
		0,01	100
		0,001	100

- 100 -

Tabelle A: (Fortsetzung)

**Phaedon Larven-Test**

<b>Wirkstoffe</b>		<b>Wirkstoffkon- zentration in %</b>	<b>Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen</b>
 +	(80)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	100
	(103)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	100
	(109)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	100

- 101 -

Tabelle A: (Fortsetzung)

**Phaedon Larven-Test**

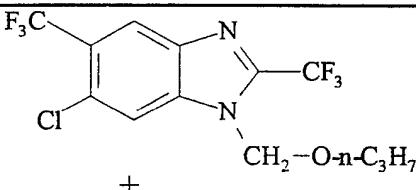
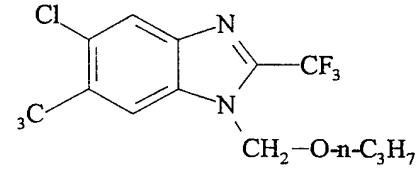
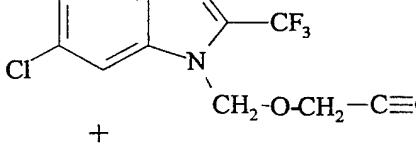
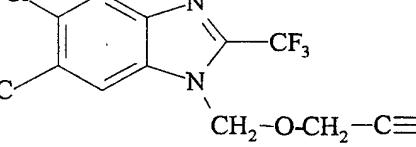
Wirkstoffe		Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
 +	(89)	0,1 0,01 0,001	100 100 100
 +	(90)	0,1 0,01 0,001	100 100 100
 +			
			

Tabelle A: (Fortsetzung)**Phaedon Larven-Test**

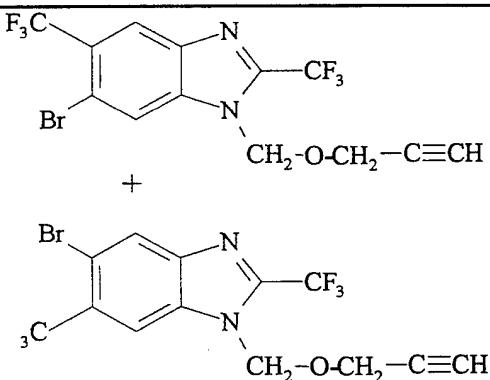
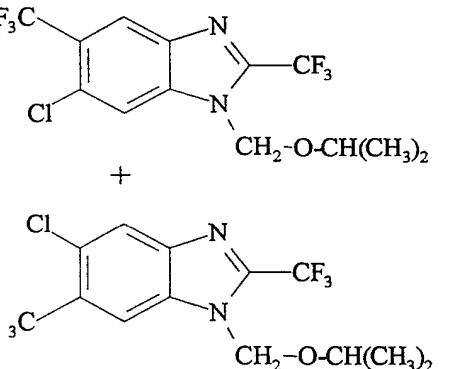
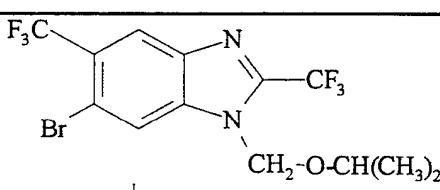
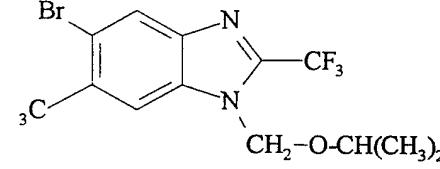
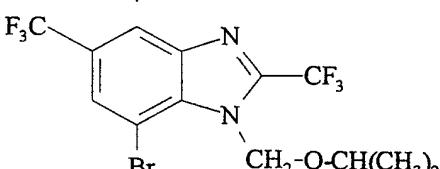
<b>Wirkstoffe</b>		<b>Wirkstoffkon- zentration in %</b>	<b>Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen</b>
	(84)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	100
+			
	(56)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	100
+			

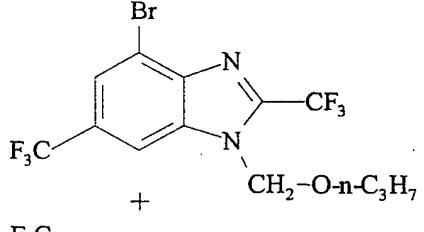
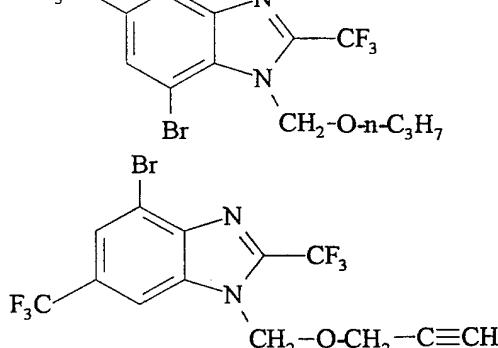
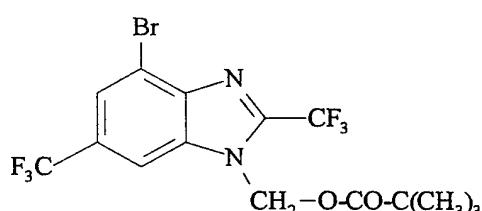
Tabelle A: (Fortsetzung)**Phaedon Larven-Test**

<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoffkon- zentration in %</b>	<b>Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen</b>
	(76)	0,1
		100
	0,01	100
	0,001	100
+		
	(13)	0,1
		100
	0,01	100
	0,001	100
+		
		

- 104 -

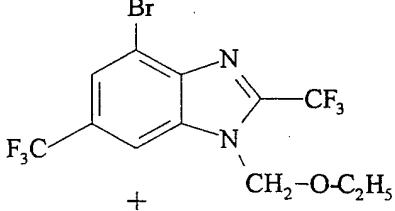
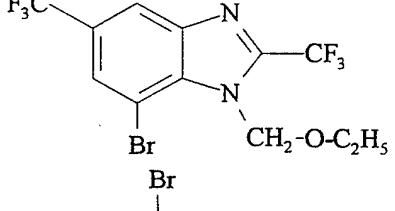
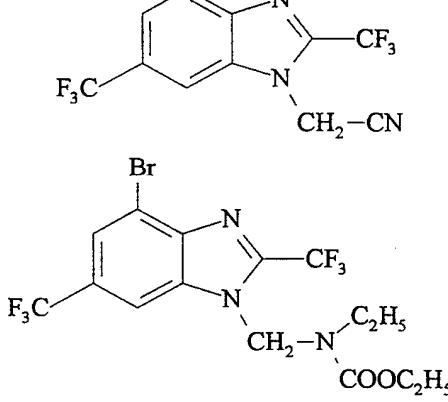
Tabelle A: (Fortsetzung)

## Phaedon Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
	(14)	0,1      100 0,01     100 0,001    100
	(16)	0,1      100 0,01     100 0,001    100
	(18)	0,1      100 0,01     100 0,001    100

- 105 -

Tabelle A: (Fortsetzung)**Phaedon Larven-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
	(20)	0,1 0,01 0,001
	(22)	0,1 0,01 0,001
	(28)	0,1 0,01 0,001

- 106 -

Tabelle A: (Fortsetzung)

**Phaedon Larven-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
	(29)	0,1 0,01 0,001
		100 100 100
	(30)	0,1 0,01 0,001
		100 100 100

Beispiel B:**Plutella Test:**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

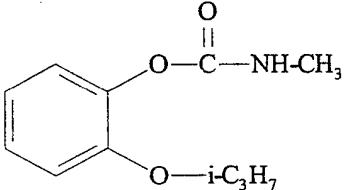
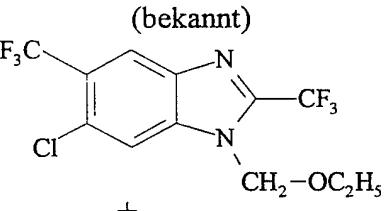
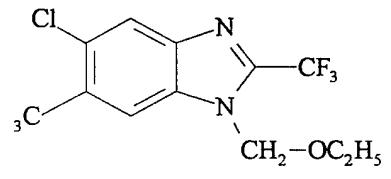
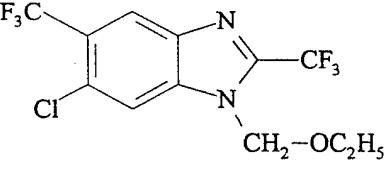
Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in Prozent bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

- 15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 2, 3, 13, 14, 18, 20, 21, 28, 29, 30, 52, 56, 76, 80, 84, 85, 86, 103, 109 und 131.

- 108 -

Tabelle B:

**Plutella-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
	(A)	
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	10
  (bekannt)	(85)	
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
 	+	
 	(86)	
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

- 109 -

Tabelle B: (Fortsetzung)

**Plutella-Test**

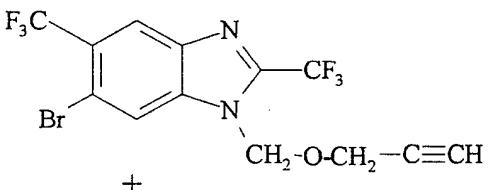
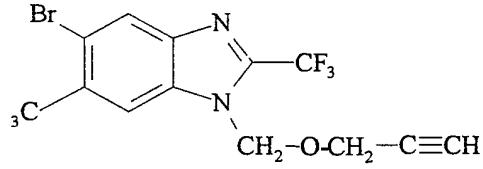
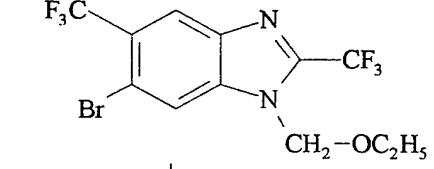
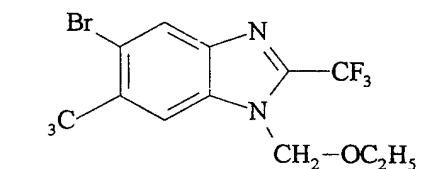
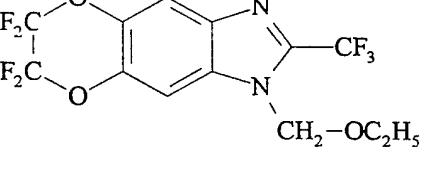
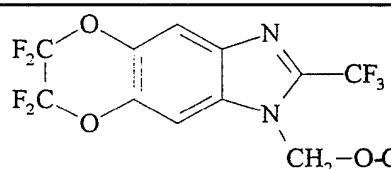
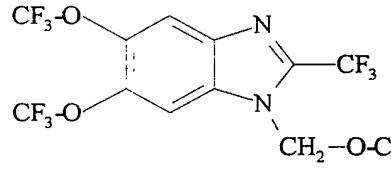
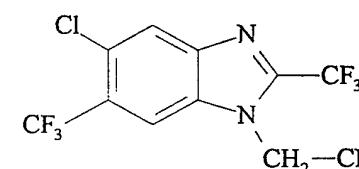
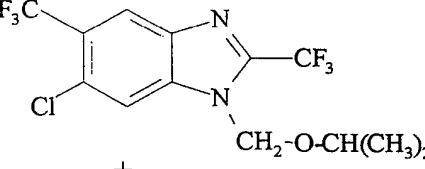
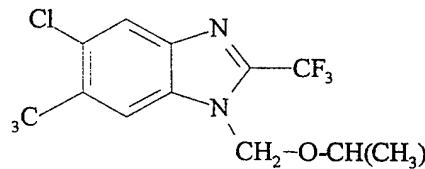
<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoffkon- zentration in %</b>	<b>Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen</b>
 +	(84)	0,1 0,01 0,001
  +	(80)	0,1 0,01 0,001
  +	(103)	0,1 0,01 0,001

Tabelle B: (Fortsetzung)

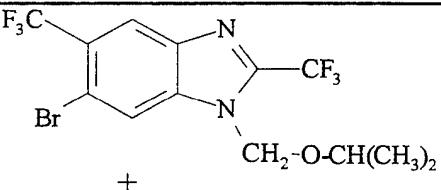
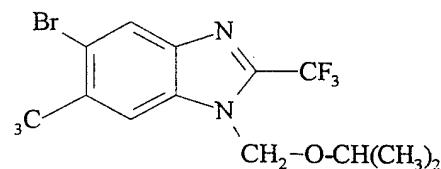
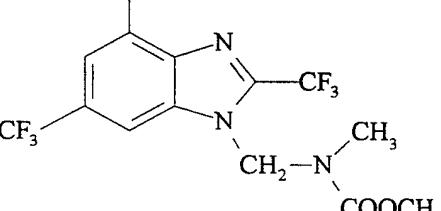
## Plutella-Test

<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoffkon- zentration in %</b>	<b>Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen</b>	
	(109)	0,1 0,01 0,001	100 100 100
	(131)	0,1 0,01 0,001	100 100 100
	(52)	0,1 0,01 0,001	100 100 100
	(56)	0,1 0,01 0,001	100 100 100
+			
			

- 111 -

Tabelle B: (Fortsetzung)

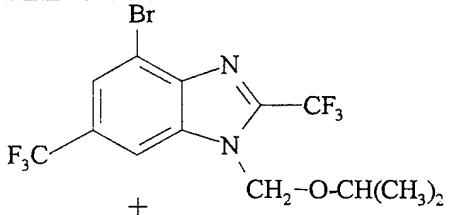
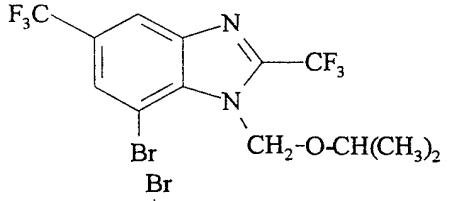
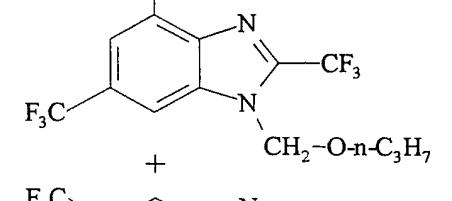
**Plutella-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
 +	(76)	
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	(2)	
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	(3)	
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

- 112 -

Tabelle B: (Fortsetzung)

**Plutella-Test**

<b>Wirkstoffe</b>		<b>Wirkstoffkon- zentration in %</b>	<b>Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen</b>
 +	(13)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	100
 +	(14)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	100
 +	(18)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	100

- 113 -

Tabelle B: (Fortsetzung)

**Plutella-Test**

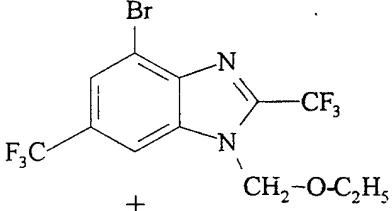
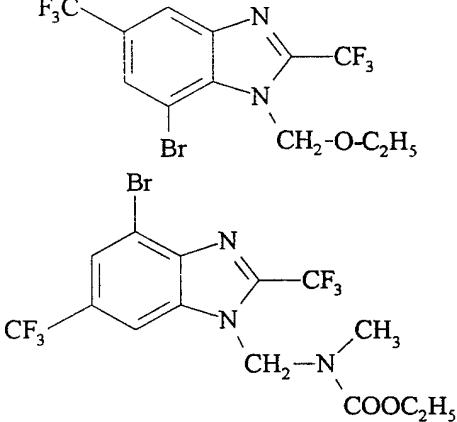
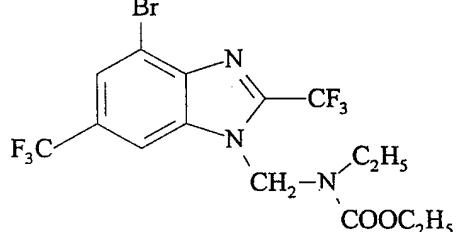
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
(20)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
(21)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
(28)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

Tabelle B: (Fortsetzung)

## Plutella-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
	(29)	0,1 0,01 0,001
		100 100 100
	(30)	0,1 0,01 0,001
		100 100 100

Beispiel C:**Heliothis virescens-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

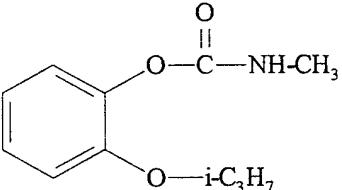
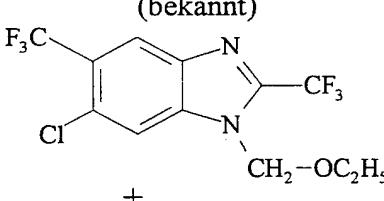
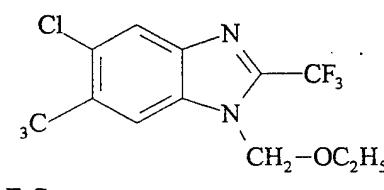
- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Sojatriebe (*Glycine max*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe (*Heliothis virescens*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in Prozent bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

- 15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 3, 13, 16, 18, 20, 52, 53, 56, 76, 80, 84, 85, 86, 89, 90, 103, 109 und 131.

Tabelle C:**Heliothis virescens-Test**

<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoffkon- zentration in %</b>	<b>Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen</b>
	(A)	0,1
		10
	(85)	0,1
		100
	(86)	0,1
		100

- 117 -

Tabelle C: (Fortsetzung)**Heliothis virescens-Test**

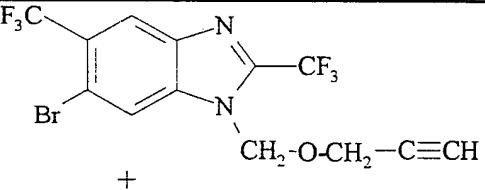
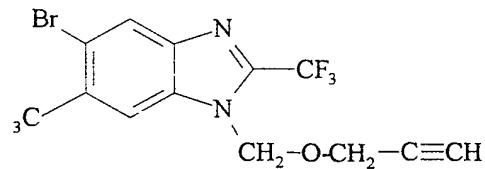
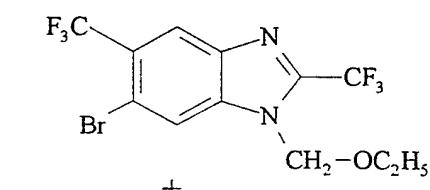
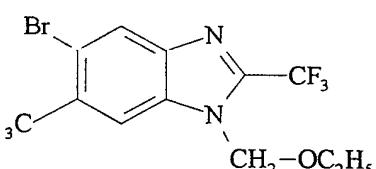
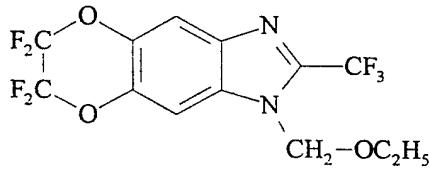
<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoffkon- zentration in %</b>	<b>Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen</b>
 + 	(84)	0,1      100
 + 	(80)	0,1      100
 	(103)	0,1      100

Tabelle C: (Fortsetzung)**Heliothis virescens-Test**

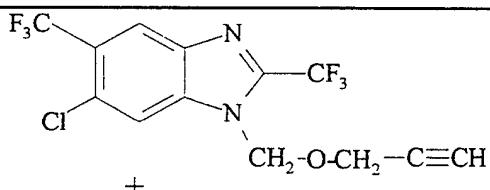
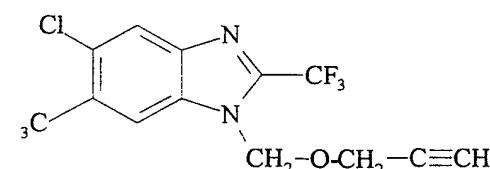
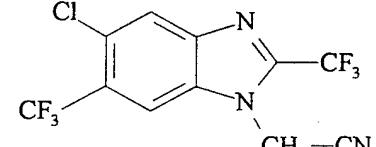
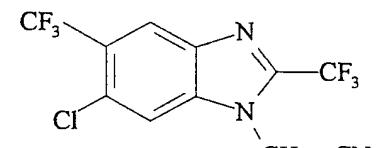
<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoffkon- zentration in %</b>	<b>Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen</b>
 (109)	0,1	100
 (131)	0,1	100
 (89)	0,1	100

+

- 119 -

Tabelle C: (Fortsetzung)

**Heliothis virescens-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
 +	(90)	0,1
		100
	(52)	0,1
		100
	(53)	0,1
		100

- 120 -

Tabelle C: (Fortsetzung)

**Heliothis virescens-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
 +	(56)	0,1
  +	(76)	0,1
  +	(3)	0,1
		100
		100
		100

- 121 -

Tabelle C: (Fortsetzung)**Heliothis virescens-Test**

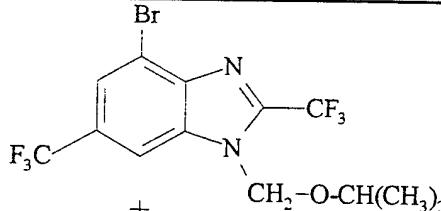
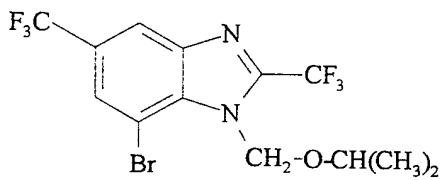
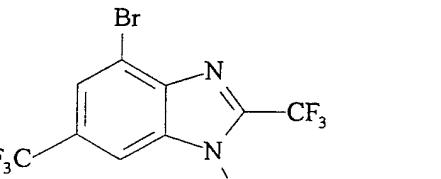
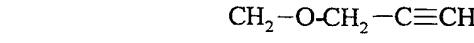
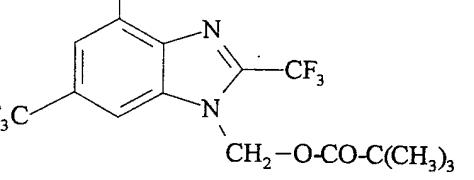
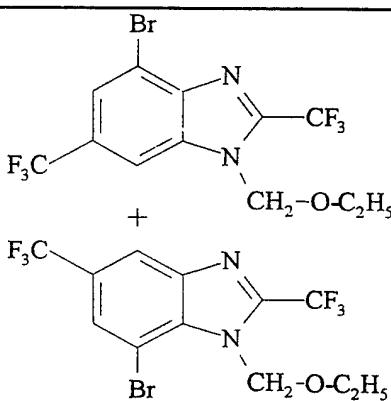
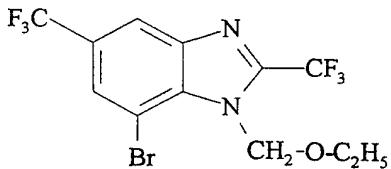
Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen
 + 	(13)	0,1
 	(16)	0,1
 	(18)	0,1

Tabelle C: (Fortsetzung)**Heliothis virescens-Test**

<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoffkon- zentration in %</b>	<b>Abtötungsgrad in % nach 3 Tagen</b>
 + 	(20)	0,1      100

Beispiel D:**Tetranychus Test (OP-resistant)**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

- 10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in Prozent bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

- 15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 2, 3, 4, 16, 20, 83 und 84.

- 124 -

Tabelle D:

## Tetranychus Test (OP-resistant)

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 7 Tagen
	(B) 0,01 0,001	60 0
	(84) 0,01 0,001	100 95
+		
	(2) 0,01 0,001	100 45

- 125 -

Tabelle D: (Fortsetzung)

**Tetranychus Test (OP-resistant)**

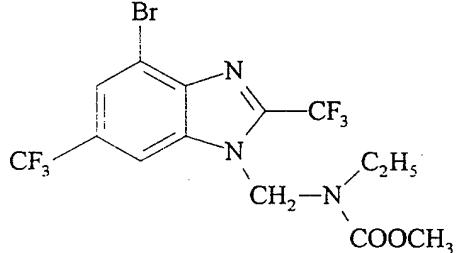
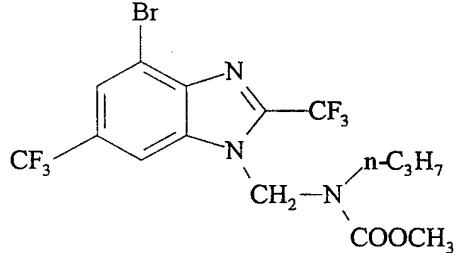
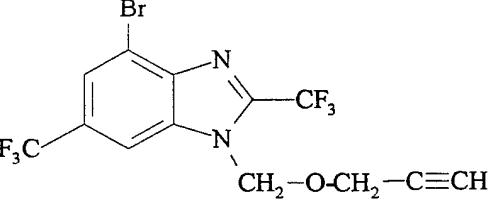
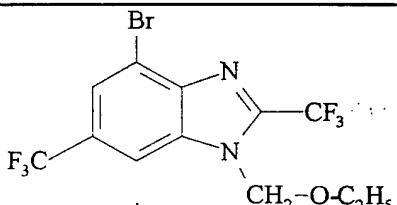
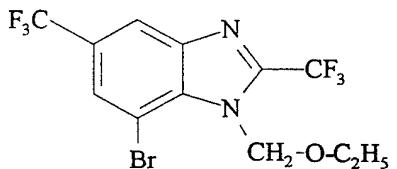
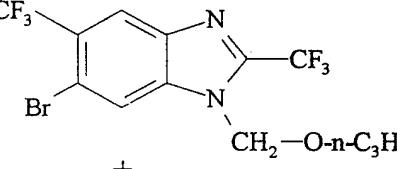
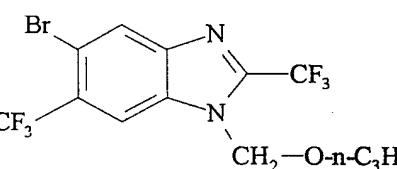
Wirkstoffe	Wirkstoff-konzentration in %	Abtötungsgrad in % nach 7 Tagen
 (3)	0,01	100
	0,001	60
 (4)	0,01	100
	0,001	60
 (16)	0,01	100
	0,001	60

Tabelle D: (Fortsetzung)**Tetranychus Test (OP-resistant)**

<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoff- konzentration in %</b>	<b>Abtötungsgrad in % nach 7 Tagen</b>
	(20)	0,01 0,001
		98 80
	(83)	0,01 0,001
		100 80

Beispiel E:**Plutella Test:**

Lösungsmittel: 31 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden mit der Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt. Ein behandeltes Blatt wird in eine Plastikdose gelegt und mit Larven ( $L_2$ ) der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) besetzt. Nach drei Tagen wird jeweils ein unbehandeltes Blatt für die Nachfütterung verwendet.

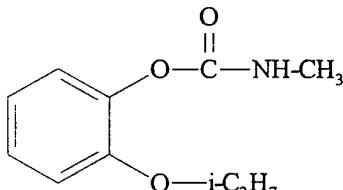
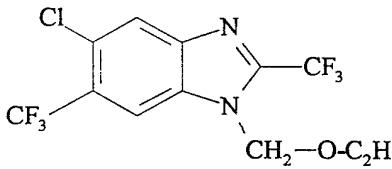
- 15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in Prozent bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Tiere abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 87.

- 128 -

Tabelle E:

**Plutella-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 7 Tagen
 (bekannt)	(A) 0,01	0
	(87) 0,01	100

Beispiel F:**Phaedon Test:**

Lösungsmittel: 31 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden mit der Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt. Ein behandeltes Blatt wird in eine Plastikdose gelegt und mit Larven ( $L_2$ ) des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt. Nach drei Tagen wird jeweils ein unbehandeltes Blatt für die Nachfütterung verwendet.

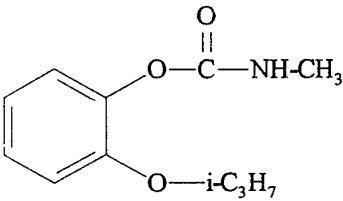
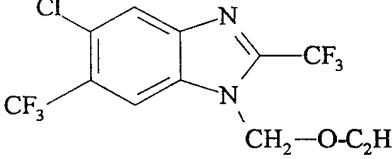
15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in Prozent bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Tiere abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 87.

- 130 -

Tabelle F:

Phaedon-Test

Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in %	Abtötungsgrad in % nach 7 Tagen
 (bekannt)	(A) 0,01	0
	(87) 0,01	100

Beispiel G:**Nematoden-Grenzkonzentrationstest**

Testnematode: Globodera rostochiensis

Lösungsmittel: 31 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

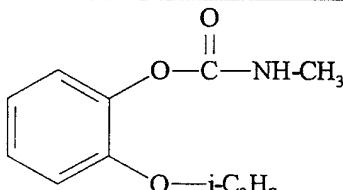
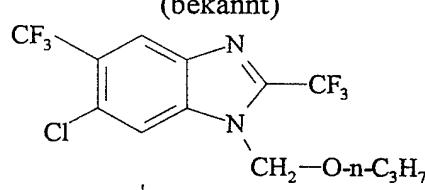
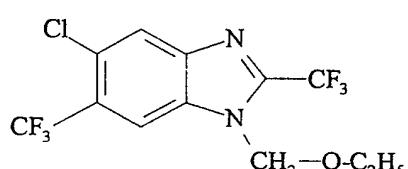
10 Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt, der mit den Testnematoden stark verseucht ist. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe, pflanzt Kartoffeln ein und hält die Töpfe bei einer  
15 Gewächshaus temperatur von 20°C.

Nach sechs Wochen werden die Kartoffelwurzeln auf Zysten untersucht und der Wirkungsgrad des Wirkstoffs in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100%, wenn der Befall vollständig vermieden wird, er ist 0%, wenn der Befall genauso hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen in unbehandeltem, aber in gleicher Weise verseuchtem Boden.

20 Bei diesem Test zeigt z.B. die folgende Verbindung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 13, 20 und 85.

- 132 -

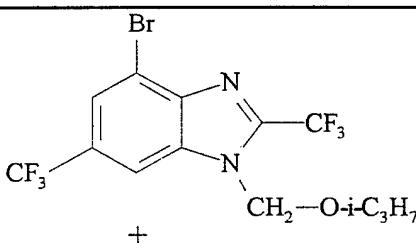
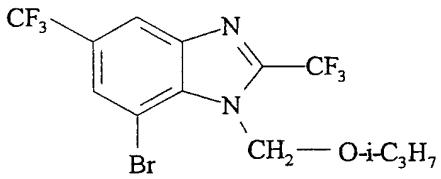
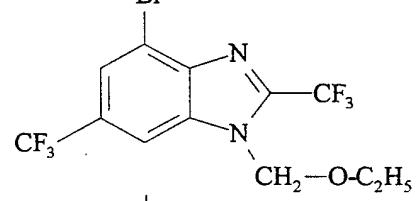
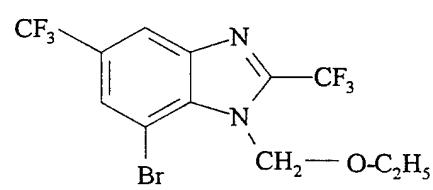
Tabelle G:**Nematoden-Test (Globodera rostochiensis)**

Wirkstoffe	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5	ppm
 (bekannt) <chem>O=C(=O)NCCOc1ccc(OCC(C)C)cc1</chem>	(A)	0
 <chem>CC(F)(F)c1cc(Cl)cc2c(N(CCC(F)(F)F)C(F)(F)F)cc(C(F)(F)F)c2c1</chem>	(85)	100
 <chem>CC(F)(F)c1cc(Cl)cc2c(N(CCOC)C(F)(F)F)cc(C(F)(F)F)c2c1</chem>		

- 133 -

Tabelle G: (Fortsetzung)

Nematoden-Test (*Globodera rostochiensis*)

Wirkstoffe	Abtötungsgrad in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 5 ppm
 +	(13) 100
 +	(20) 100
 +	
	

Beispiel H:**Psoroptes ovis-Test:**

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

Emulgator: 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 3 Gewichtsteile Wirkstoff mit 7 Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 1 ml dieser Wirkstoffzubereitung wird in PP-Blisterfolien entsprechender Größe pipettiert. Anschließend werden ca. 25 Milben in die Wirkstoffzubereitung überführt.

Nach 24 Stunden wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung in % bestimmt. 100 % bedeutet, daß alle Milben abgetötet wurden, 0 % bedeutet, daß keine Milben abgetötet wurden.

- 15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 2, 3, 4, 6, 9, 10, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 43, 49, 51, 78 und 85.

- 135 -

Tabelle H:

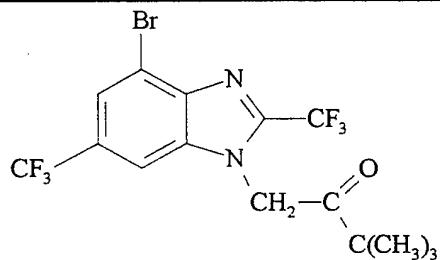
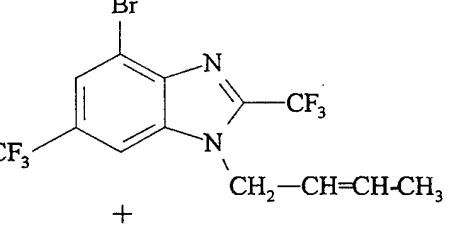
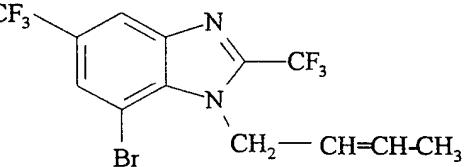
**Psoroptes ovis-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
	(2)	10
	(3)	10
	(4)	10

- 136 -

Tabelle H: (Fortsetzung)

**Psoroptes ovis-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
	(6)	10
	(9)	10
		
		

- 137 -

Tabelle H: (Fortsetzung)**Psoroptes ovis-Test**

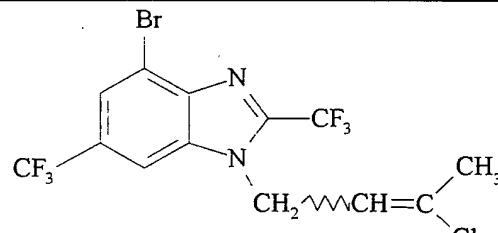
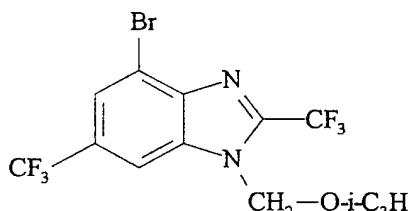
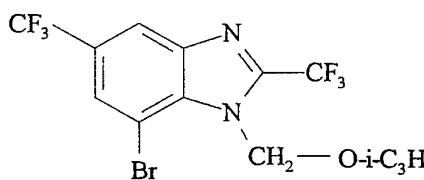
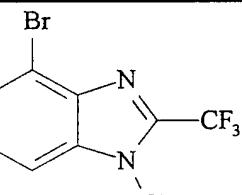
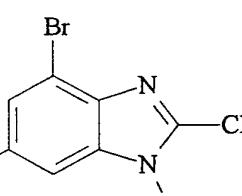
<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.</b>	<b>Abtötungsgrad in %</b>
	(10)	10 1
		100 100
	(13)	10 1
+ 		100 100

Tabelle H: (Fortsetzung)**Psoroptes ovis-Test**

<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.</b>	<b>Abtötungsgrad in %</b>
	(14) 10 1	100 100
	(15) 10 1	100 100

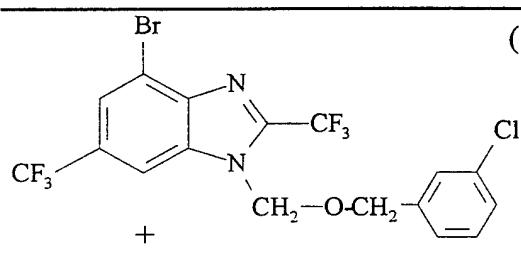
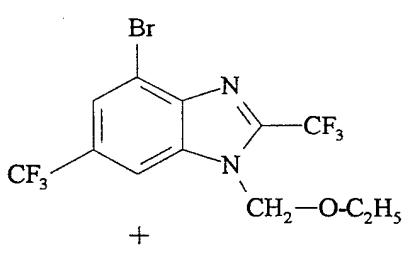
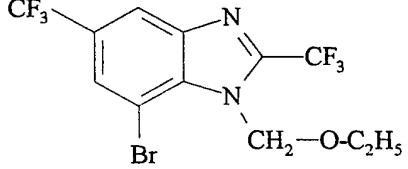
Tabelle H: (Fortsetzung)

## **Psoroptes ovis-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %	
	(16)	10 1	100 100
	(18)	10 1	100 100

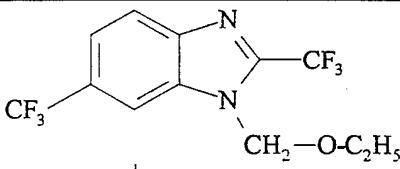
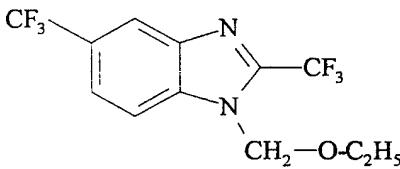
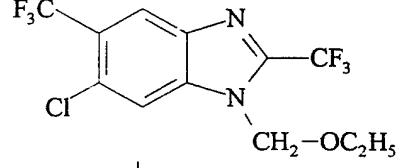
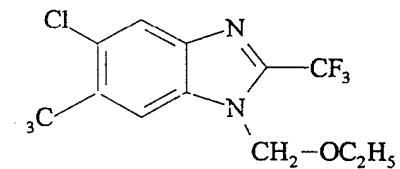
- 140 -

Tabelle H: (Fortsetzung)**Psoroptes ovis-Test**

<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoff-konzentration in ppm a.i.</b>	<b>Abtötungsgrad in %</b>
	(19) 10 1	100 100
	(20) 10	100
		

- 141 -

Tabelle H: (Fortsetzung)**Psoroptes ovis-Test**

<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.</b>	<b>Abtötungsgrad in %</b>
	(78)	10
		100
	(85)	10
		100

- 142 -

Tabelle H: (Fortsetzung)

**Psoroptes ovis-Test**

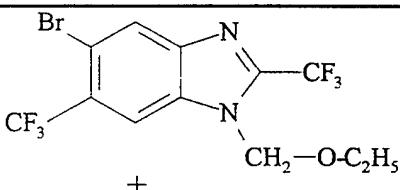
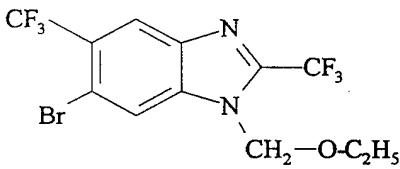
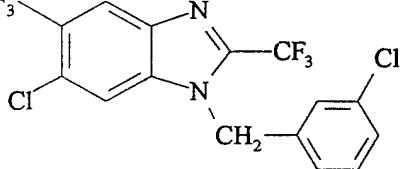
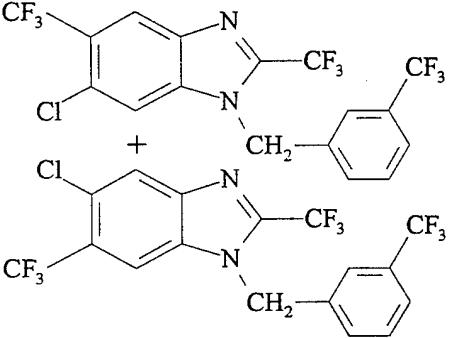
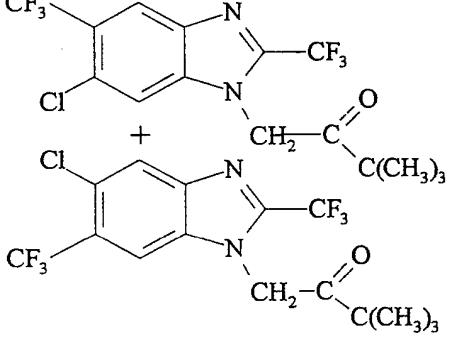
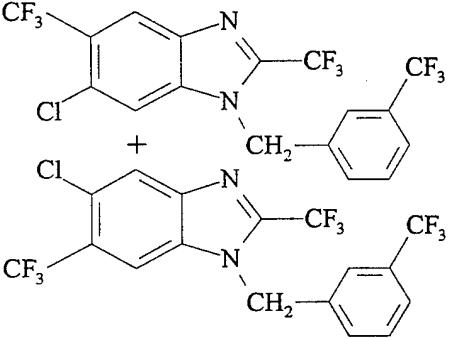
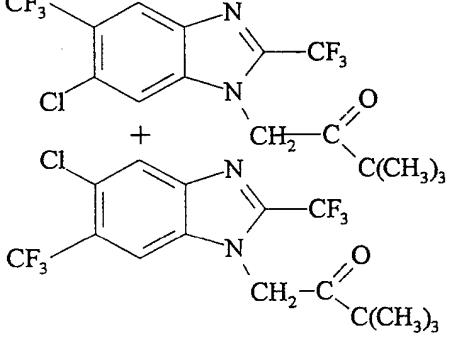
Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
 + 	(80)	10 1
	(43)	10

Tabelle H: (Fortsetzung)**Psoroptes ovis-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
 + 	(49)	10 100
 + 	(51)	10 100

Beispiel I:**Periplaneta americana-Test:**

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

Emulgator: 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 3 Gewichtsteile Wirkstoff mit 7 Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 2 ml dieser Wirkstoffzubereitung wird auf Filterpapierscheiben (Durchmesser: 9,5 cm) pipettiert, die sich in Petrischalen entsprechender Größe befinden. Nach Trocknung der Filterscheiben werden fünf Schaben (*Periplaneta americana*) in die Petrischalen überführt und abgedeckt.

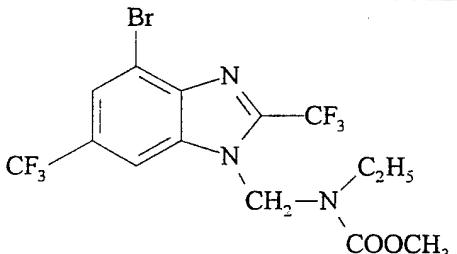
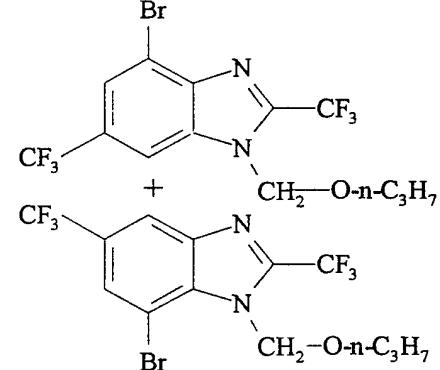
15 Nach 3 Tagen wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung in % bestimmt. 100 % bedeutet, daß alle Schaben abgetötet wurden, 0 % bedeutet, daß keine Schaben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 3, 14, 16, 17, 18, 20, 22, 43, 53, 55, 56, 76, 79, 80, 83, 85, 87, 89, 90, 128, 129 und 131.

- 145 -

Tabelle I:

**Periplaneta americana-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff-konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
	(3)	1000 100
	(14)	1000
		100

- 146 -

Tabelle I: (Fortsetzung)

**Periplaneta americana-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
 + 	(16)	1000 100
	(17)	1000
	(18)	1000

- 147 -

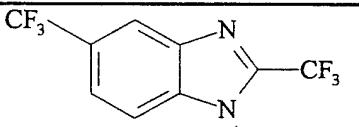
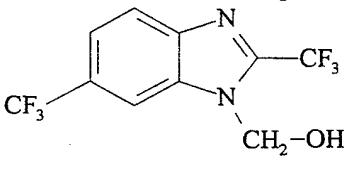
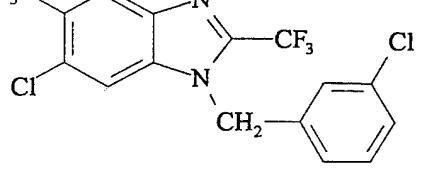
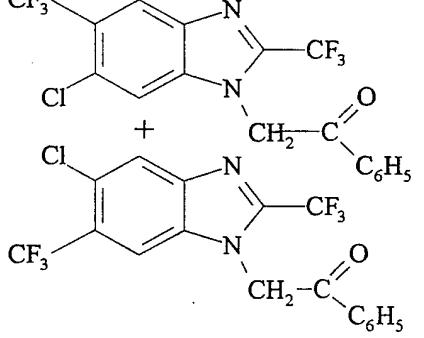
Tabelle I: (Fortsetzung)**Periplaneta americana-Test**

<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.</b>	<b>Abtötungsgrad in %</b>
	(20)	1000 100
		100
	(22)	1000 100
		>50

- 148 -

Tabelle I: (Fortsetzung)

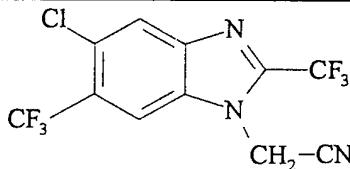
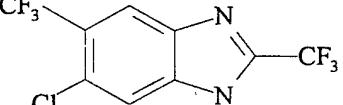
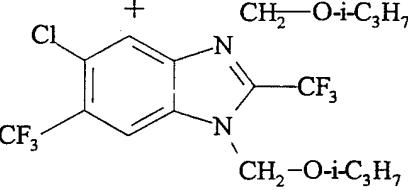
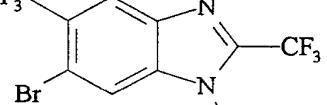
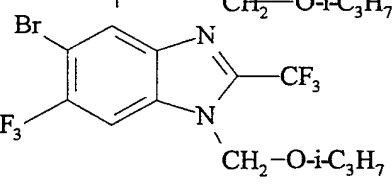
**Periplaneta americana-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
	(79)	1000 100
		100
	(43)	1000
	(55)	1000
		100

- 149 -

Tabelle I: (Fortsetzung)

**Periplaneta americana-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
	(53)	1000
		100
	(56)	1000
		100
+ 		
	(76)	1000
		100
+ 		

- 150 -

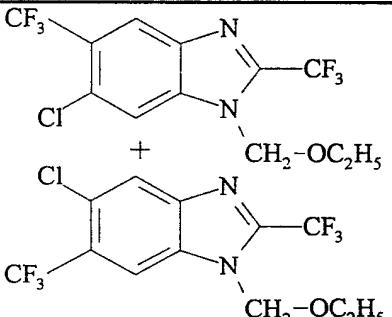
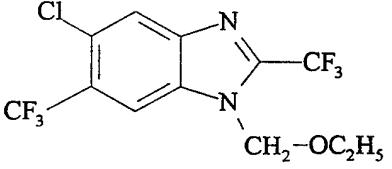
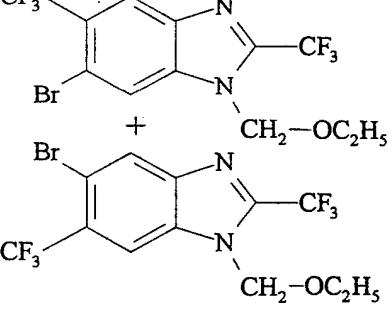
Tabelle I: (Fortsetzung)

**Periplaneta americana-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff-konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
 + 	(128)	1000 100
		100 >50
	(129)	1000 100
		100 >50
	(131)	1000
		100

- 151 -

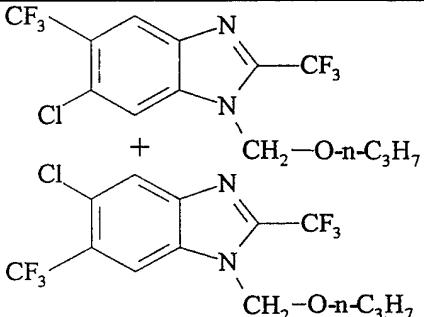
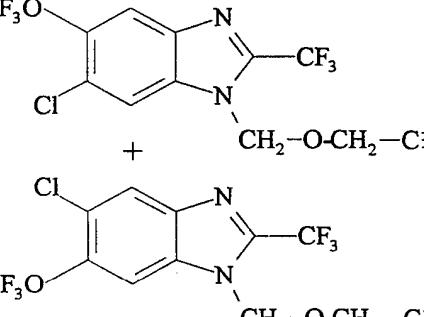
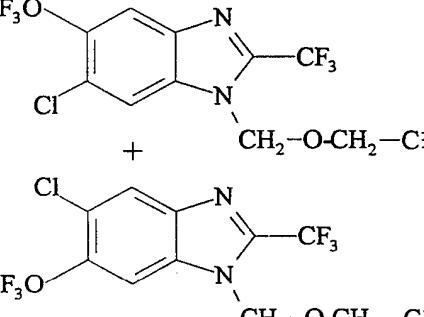
Tabelle I: (Fortsetzung)**Periplaneta americana-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff-konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
	(85)	1000 100
	(87)	1000
	(80)	1000

- 152 -

Tabelle I: (Fortsetzung)

**Periplaneta americana-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %	
 + 	(89)	1000	100
 + 	(90)	1000 100	100 >50

- 153 -

Tabelle I: (Fortsetzung)

**Periplaneta americana-Test**

<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.</b>	<b>Abtötungsgrad in %</b>
 $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{Br-C}_6\text{H}_2\text{-N}=\text{C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3 + \text{CH}_2\text{-O-}n\text{-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{Br-C}_6\text{H}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-O-}n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{-C}_6\text{H}_3\text{-CF}_3$	(83)	1000

Beispiel J:**Musca domestica-Test:**

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether

Emulgator: 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

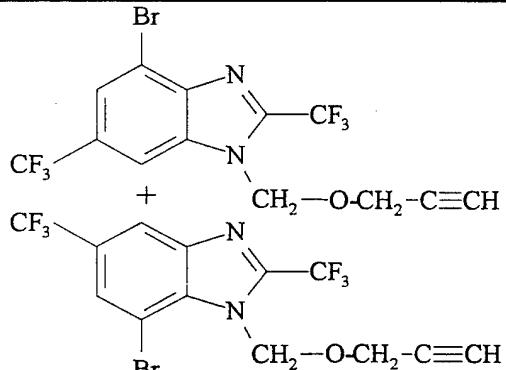
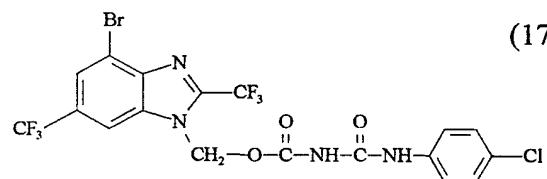
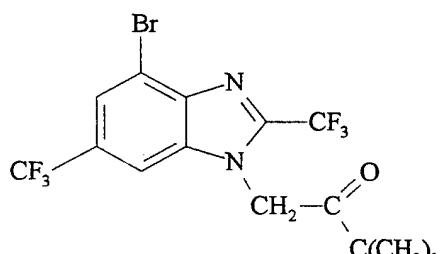
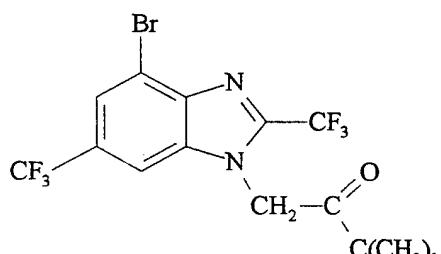
- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 3 Gewichtsteile Wirkstoff mit 7 Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 2 ml dieser Wirkstoffzubereitung werden auf Filterpapierscheiben (Durchmesser: 9,5 cm) pipettiert, die sich in Petrischalen entsprechender Größe befinden. Nach Trocknung der Filterscheiben werden 25 Testtiere (Musca domestica; Stamm WHO [N]) in die Petrischalen überführt und abgedeckt.
- 15 Nach 3 Tagen wird die Wirksamkeit der Wirkstoffzubereitung in % bestimmt. 100 % bedeutet, daß alle Fliegen abgetötet wurden, 0 % bedeutet, daß keine Fliegen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 16, 17, 18, 20, 56, 76, 80, 83, 87 und 89.

- 155 -

Tabelle J:

**Musca domestica-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
 + 	(16)	1000 100
		100 100
	(17)	1000 100
		100 100
	(18)	1000
		100

- 156 -

Tabelle J: (Fortsetzung)

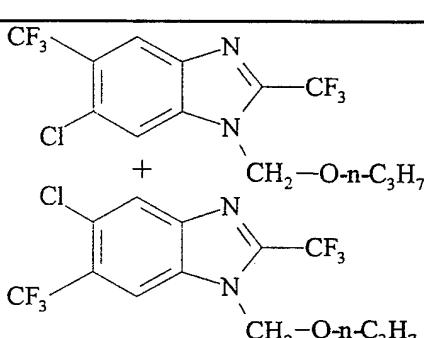
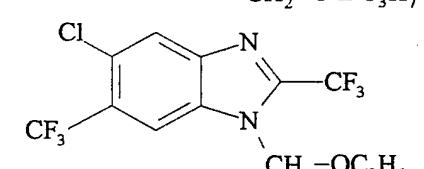
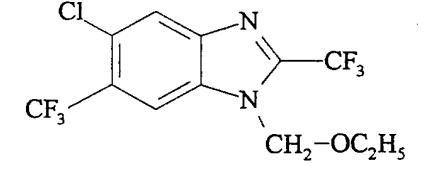
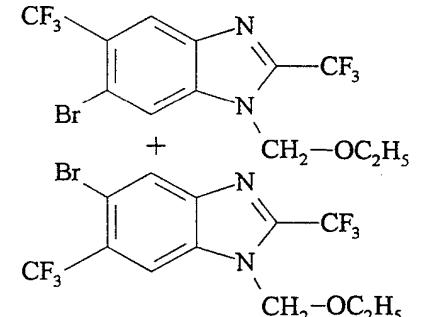
**Musca domestica-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
 $\text{CF}_3\text{---C}_6\text{H}_3\text{Br---N---CH}_2\text{---CO---CH}_3 + \text{CF}_3\text{---C}_6\text{H}_3\text{Br---N---CH}_2\text{---O---C}_2\text{H}_5$	(20)	1000 100
 $\text{CF}_3\text{---C}_6\text{H}_3\text{Br---N---CH}_2\text{---OCO---CH}_3 + \text{CF}_3\text{---C}_6\text{H}_3\text{Br---N---CH}_2\text{---O---C}_2\text{H}_5$	(83)	1000
 $\text{CF}_3\text{---C}_6\text{H}_3\text{Br---N---CH}_2\text{---OCO---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3 + \text{CF}_3\text{---C}_6\text{H}_3\text{Br---N---CH}_2\text{---O---C}_2\text{H}_5$		100

- 157 -

Tabelle J: (Fortsetzung)

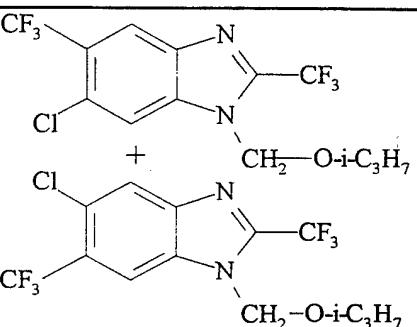
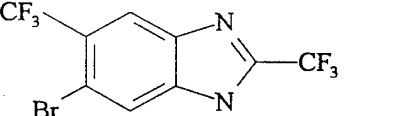
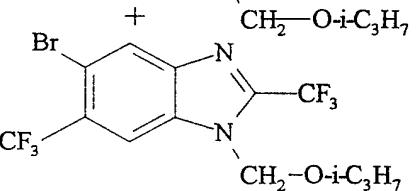
**Musca domestica-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoff-konzentration in ppm a.i.	Abtötungsgrad in %
 + 	(89)	1000
	(87)	1000
 + 	(80)	1000

- 158 -

Tabelle J: (Fortsetzung)

**Musca domestica-Test**

<b>Wirkstoffe</b>	<b>Wirkstoff- konzentration in ppm a.i.</b>	<b>Abtötungsgrad in %</b>
 + 	(56)	1000
	(76)	1000

Beispiel K:**Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv**

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man ein Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur Tropfnässe. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die  
10 Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Phytophthora infestans inkuliert.

Die Pflanzen werden dann in einer Inkubationskabine bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 100 % aufgestellt.

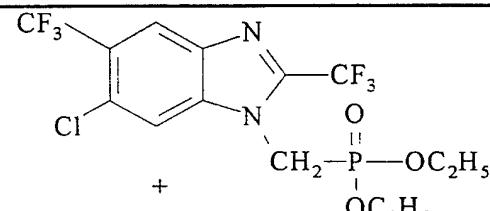
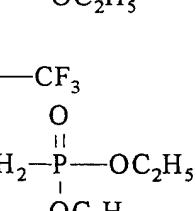
3 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik  
15 zeigt in diesem Test z.B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 48.

- 160 -

Tabelle K:

**Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv**

Wirkstoff	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von 10 ppm
 + 	(48) 57

Beispiel L:**Plasmopara-Test (Rebe) / protektiv**

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man ein Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung bis zur Tropfnässe. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die  
10 Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Plasmopara viticola inkuliert und verbleiben dann einen Tag in einer Feuchtkammer bei 20°C bis 22°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit. Anschließend werden die Pflanzen 5 Tage im Gewächshaus bei 21°C und 90% Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Die Pflanzen werden dann angefeuchtet und einen Tag in eine Feuchtkammer gestellt.

15 6 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung.

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 48, 53 und 130.

- 162 -

## Tabelle L:

## **Plasmopara-Test (Rebe) / protektiv**

Wirkstoff	Wirkungsgrad in unbehandelten Kontrolle bei einer Wirk- stoffkonzentration von 10 ppm	%	der
	(48)	60	
	(53)	73	
	(130 )	74	

Beispiel M:**Post-emergence-Test**

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man ein Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 bis 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen benennt in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

15 100% = totale Vernichtung

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit bei vergleichbarer Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigt in diesem Test z.B. die Verbindung gemäß dem Herstellungsbeispiel 79.

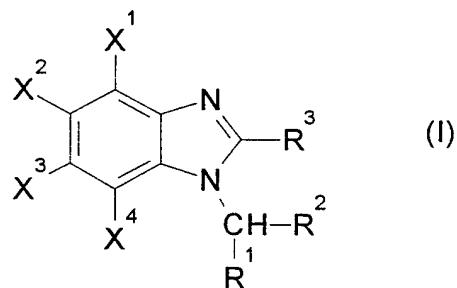
### Tabelle M:

## Post-emergence-Test (Gewächshaus)

Wirkstoff	Aufwand	Weizen	Alopecurus	Lolium	Setaria	Amaranthus	Gallium	Polygonum	Veronica	Viola
	menge	in g/ha								
<chem>FC(F)(F)c1cc(Cl)c2cc(C(F)(F)F)n(C(F)(F)F)c2n1</chem>	(79)	2000	10	95	99	100	100	95	100	100
<chem>FC(F)(F)c1cc(Cl)c2cc(C(F)(F)F)n(C(F)(F)F)c2n1</chem>	+	<chem>CH2-OH</chem>								<chem>CH2-OH</chem>

Patentansprüche

1. Substituierte Benzimidazole der allgemeinen Formel (I),



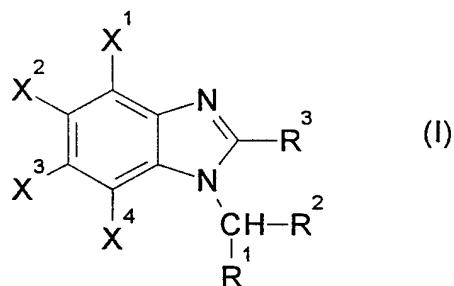
in welcher

- 5       $\text{R}^1$  für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
- 10      $\text{R}^2$  für Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Amino, Aminocarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Dialkoxyphosphonyl, (Hetero)Aryl, (Hetero)Arylcarbonyl, (Hetero)Aryloxycarbonyl, (Hetero)Arylcarbonyloxy oder (Hetero)Arylaminocarbonylaminocarbonyloxy steht und
- 15      $\text{R}^3$  für Fluoralkyl steht,
- 20      $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$  und  $\text{X}^4$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Cycloalkyloxy-carbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl stehen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$

5

oder X<sup>4</sup> für Halogenalkyl mit Ausnahme des Chlormethylrestes, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Cycloalkyloxycarbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Aryl-thiomethylsulfonyl steht.

10 2. Verfahren zur Herstellung von substituierten Benzimidazolen der allgemeinen Formel (I),



in welcher

15

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

20

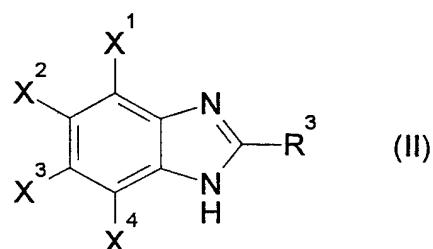
R<sup>2</sup> für Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Amino, Aminocarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Dialkoxyphosphonyl, (Hetero)Aryl, (Hetero)Arylcarbonyl, (Hetero)Aryloxycarbonyl, (Hetero)Arylcarbonyloxy oder (Hetero)Arylaminocarbonylaminocarbonyloxy steht und

R<sup>3</sup> für Fluoralkyl steht,

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> und X<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Cycloalkyloxy carbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl stehen, wobei jedoch mindestens einer der Substituenten X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> oder X<sup>4</sup> für Halogenalkyl mit Ausnahme des Chlormethylrestes, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl, Halogenalkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, für gegebenenfalls substituiertes, ankondensiertes Dioxyalkylen, für Hydroxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Cycloalkyloxy carbonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Amino oder Aminocarbonyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylazo oder Arylthiomethylsulfonyl steht,

20 dadurch gekennzeichnet, daß man

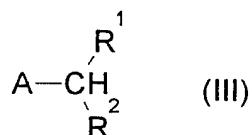
a) 1H-Benzimidazole der Formel (II),



in welcher

R<sup>3</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> und X<sup>4</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (III),



in welcher

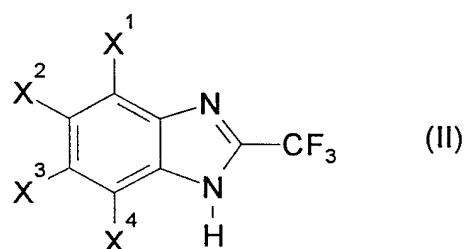
A für eine geeignete Abgangsgruppe steht,

5 R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und

R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung hat

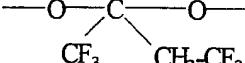
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umsetzt.

- 10 3. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten Benzimidazol der Formel (I), gemäß Anspruch 1.
- 4. Verwendung von substituierten Benzimidazolen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
- 15 5. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Benzimidazole der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
- 6. Substituierte 1H-Benzimidazole der Formel (II)



in welcher X<sup>1</sup> bis X<sup>4</sup> folgende Bedeutung haben:

- 169 -

X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	X <sup>4</sup>
H	CF <sub>3</sub>	Br	H
H			H
H	-OCF <sub>3</sub>	Cl	H
H	-OCF <sub>3</sub>	Br	H
H		-O-CFCl-CFCl-O-	H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/02946

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5 C07D235/10; C07D491/056; C07D405/12; A01N43/52; A01N43/90;  
 //((C07D491/056, 317:00, 235:00), (C07D491/056, 319:00, 235:00) (C07D491/056, 321:00, 235:00))  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5 C07D; A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,1 545 865 (FISONS PEST CONTROL LTD.) 23 October 1969, see claims 1-5. ---	1-5
X	DE,A,1 670 786 (FISONS PEST CONTROL LTD.) 18 March 1971, see claims 1-12 ---	1-5
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 66, no. 7, 13 February 1967, Columbus, Ohio, US; abstract no. 28771p, 'Herbicidal benzimidazoles' Page 2743; column 2; see abstract & NL,A,6 501 323 (FISONS PEST CONTROL LTD.) 3 August 1966 ---	1-6
A	EP,A,0 251 012 (BAYER AG) 7 January 1988, see the whole document ---	1-6
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 February 1994 (05.02.94)

Date of mailing of the international search report

03 March 1994 (03.03.94)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE  
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/02946

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 251 013 (BAYER AG) 7 January 1988, cited in the application Formula IV, page 4; Examples 12-15, pages 8-13 ---	1-6
A	EP,A,0 251 014 (BAYER AG) 7 January 1988, see the whole document ---	1-6
A	EP,A,0 448 206 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 25 September 1991, see the whole document ---	1-6
A	EP,A,0 487 286 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 27 May 1992, cited in the application, see the whole document ---	1-6
A	DE,A,2 509 346 (ELI LILLY AND CO.) 18 September 1975, see the whole document ---	6
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112. no. 1, 1 January 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 7485b, '2-Polyfluoroalkyl(halo)benzimidazoles as insecticides and acaricides' page 736; column 1; see abstract & JP,A,1 135 773 (SUMITOMO CHEMICAL CO.,LTD.) 29 May 1989 ---	6
A	CHEMICAL ABSTRACTS , vol. 116, no. 15, 13 April 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 146057j, OSTROWSKI J ET AL. 'Qualitative structure-activity relationship studies on phytocidal action of benzimidazole derivatives' page 316; column 1; see abstract & MEDED. FAC. LANDBOUWWET., RIJKSUNIV. GENT 1991; vol. 56 (3A); pages 655-663 -----	6

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9302946  
SA 80909

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/02/94

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-1545865	23-10-69	CH-B-	457967	
		CH-B-	464214	
		CH-B-	477817	15-09-69
		CH-A-	1748666	00-00-44
		FR-A-	1469504	
		GB-A-	1122988	
		LU-A-	49632	13-12-65
		US-A-	3418318	
		US-A-	3531495	29-09-70
DE-A-1670786	18-03-71	BE-A-	692463	11-07-67
		CH-A-	468787	
		FR-A-	1513599	
		GB-A-	1163262	04-09-69
		GB-A-	1163711	10-09-69
		LU-A-	52776	10-07-67
		NL-A-	6700391	14-07-67
		US-A-	3472865	14-10-69
		US-A-	3472866	14-10-69
EP-A-0251012	07-01-88	DE-A-	3621265	07-01-88
		JP-A-	63005081	11-01-88
EP-A-0251013	07-01-88	DE-A-	3621215	07-01-88
		DE-A-	3772274	26-09-91
		JP-A-	63005061	11-01-88
EP-A-0251014	07-01-88	DE-A-	3621301	07-01-88
		DE-A-	3779187	25-06-92
		JP-A-	63005080	11-01-88
		US-A-	4767444	30-08-88
EP-A-0448206	25-09-91	AU-B-	634018	11-02-93
		AU-A-	7010091	22-08-91
		BG-A-	60061	15-09-93
		CN-A-	1054063	28-08-91
		JP-A-	5025137	02-02-93
EP-A-0487286	27-05-92	AU-B-	638614	01-07-93
		AU-A-	8773491	21-05-92

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9302946  
SA 80909

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

05/02/94

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0487286		JP-A-	5032636	09-02-93
		US-A-	5234938	10-08-93
DE-A-2509346	18-09-75	AT-B-	344436	25-07-78
		AU-A-	7850375	26-08-76
		BE-A-	826516	11-09-75
		CA-A-	1057197	26-06-79
		CH-A-	628207	26-02-82
		FR-A, B	2263771	10-10-75
		JP-A-	50126832	06-10-75
		JP-B-	60018643	11-05-85
		NL-A-	7502846	15-09-75
		SE-A-	7502661	12-09-75
		GB-A-	1505846	30-03-78
		US-A-	3980784	14-09-76

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02946

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.K1. 5 C07D235/10; C07D491/056; C07D405/12; A01N43/52  
 A01N43/90; // (C07D491/056, 317:00, 235:00), (C07D491/056, ./.)

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff<sup>7</sup>

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.K1. 5	C07D	A01N

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup>

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup>

Art. <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	DE,A,1 545 865 (FISONS PEST CONTROL LTD.) 23. Oktober 1969 siehe Ansprüche 1-5 ---	1-5
X	DE,A,1 670 786 (FISONS PEST CONTROL LTD.) 18. März 1971 siehe Ansprüche 1-12 ---	1-5
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 66, no. 7, 13. Februar 1967, Columbus, Ohio, US; abstract no. 28771p, 'Herbicidal benzimidazoles' Seite 2743 ; Spalte 2 ; siehe Zusammenfassung & NL,A,6 501 323 (FISONS PEST CONTROL LTD.) 3. August 1966 ---	1-6 -/-

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup> :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  05.FEBRUAR 1994	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  - 3. 03. 94
Internationale Recherchenbehörde  EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten  HARTRAMPF G.W.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 93/02946

<b>I. KLASSEKIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.CI <sup>5</sup> 319:00,235:00) (C07D491/056,321:00,235:00)		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.CI <sup>5</sup>		
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff genörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art <sup>*</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anschrift Nr. <sup>13</sup>
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
Internationale Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	

## III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 251 012 (BAYER AG) 7. Januar 1988 siehe das ganze Dokument ---	1-6
A	EP,A,0 251 013 (BAYER AG) 7. Januar 1988 in der Anmeldung erwähnt Formel IV, Seite 4; Beispiele 12 - 15, Seiten 8 - 13 ---	1-6
A	EP,A,0 251 014 (BAYER AG) 7. Januar 1988 siehe das ganze Dokument ---	1-6
A	EP,A,0 448 206 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 25. September 1991 siehe das ganze Dokument ---	1-6
A	EP,A,0 487 286 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 27. Mai 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-6
A	DE,A,2 509 346 (ELI LILLY AND CO.) 18. September 1975 siehe das ganze Dokument ---	6
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 1, 1. Januar 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 7485b, '2-Polyfluoroalkyl(halo)benzimidazoles as insecticides and acaricides' Seite 736 ; Spalte 1 ; siehe Zusammenfassung & JP,A,1 135 773 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 29. Mai 1989 ---	6
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 15, 13. April 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 146057j, OSTROWSKI J ET AL. 'Qualitative structure-activity relationship studies on phytocidal action of benzimidazole derivatives' Seite 316 ; Spalte 1 ; siehe Zusammenfassung & MEDED. FAC. LANDBOUWWET., RIJKSUNIV. GENT 1991; VOL.56 (3A); PP.655-663 -----	6

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9302946  
SA 80909

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05/02/94

<b>Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument</b>	<b>Datum der Veröffentlichung</b>	<b>Mitglied(er) der Patentfamilie</b>		<b>Datum der Veröffentlichung</b>
DE-A-1545865	23-10-69	CH-B-	457967	
		CH-B-	464214	
		CH-B-	477817	15-09-69
		CH-A-	1748666	00-00-44
		FR-A-	1469504	
		GB-A-	1122988	
		LU-A-	49632	13-12-65
		US-A-	3418318	
		US-A-	3531495	29-09-70
DE-A-1670786	18-03-71	BE-A-	692463	11-07-67
		CH-A-	468787	
		FR-A-	1513599	
		GB-A-	1163262	04-09-69
		GB-A-	1163711	10-09-69
		LU-A-	52776	10-07-67
		NL-A-	6700391	14-07-67
		US-A-	3472865	14-10-69
		US-A-	3472866	14-10-69
EP-A-0251012	07-01-88	DE-A-	3621265	07-01-88
		JP-A-	63005081	11-01-88
EP-A-0251013	07-01-88	DE-A-	3621215	07-01-88
		DE-A-	3772274	26-09-91
		JP-A-	63005061	11-01-88
EP-A-0251014	07-01-88	DE-A-	3621301	07-01-88
		DE-A-	3779187	25-06-92
		JP-A-	63005080	11-01-88
		US-A-	4767444	30-08-88
EP-A-0448206	25-09-91	AU-B-	634018	11-02-93
		AU-A-	7010091	22-08-91
		BG-A-	60061	15-09-93
		CN-A-	1054063	28-08-91
		JP-A-	5025137	02-02-93
EP-A-0487286	27-05-92	AU-B-	638614	01-07-93
		AU-A-	8773491	21-05-92

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9302946  
SA 80909

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05/02/94

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0487286		JP-A- 5032636 US-A- 5234938	09-02-93 10-08-93
DE-A-2509346	18-09-75	AT-B- 344436 AU-A- 7850375 BE-A- 826516 CA-A- 1057197 CH-A- 628207 FR-A,B 2263771 JP-A- 50126832 JP-B- 60018643 NL-A- 7502846 SE-A- 7502661 GB-A- 1505846 US-A- 3980784	25-07-78 26-08-76 11-09-75 26-06-79 26-02-82 10-10-75 06-10-75 11-05-85 15-09-75 12-09-75 30-03-78 14-09-76